

# 钨合金的强韧性研究进展

崔莉亚<sup>1,3</sup>, 王长记<sup>3,4</sup>, 赵子文<sup>1,3</sup>, 潘昆明<sup>3,4</sup>, 赵龙泽<sup>4</sup>, 任永鹏<sup>3,4</sup>, 崔海林<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471000)

(2. 瞬态冲击技术重点实验室, 北京 102200)

(3. 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心, 河南 洛阳 471003)

(4. 龙门实验室, 河南 洛阳 471000)

**摘要:** 钨及其合金具有高熔点、高密度和优异的抗等离子体溅射侵蚀能力等优点, 尤其是在高温服役环境下, 还具有优异的综合力学性能, 是航空航天、武器装备、核工程等不可或缺的关键材料。但在极端高温服役环境下钨合金面临强化相尺度大、分布不均, 导致钨合金高温强韧性不足的问题。为解决上述难题, 国内外学者开展了钨合金的强韧性研究, 通过调控材料成分与组织结构提高钨合金的力学性能。本文主要从形变强化、固溶强化和弥散强化 3 个方面阐述钨合金的组织调控与强韧性机制, 并对钨合金的未来发展趋势与未解决的问题进行展望。

**关键词:** 钨合金; 力学性能; 形变强化; 固溶强化; 弥散强化

中图法分类号: TG146.4<sup>+</sup>11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3539-14

钨(W)具有高熔点(3410 °C)、高密度(19.35 g/cm<sup>3</sup>)和优异的抗等离子体溅射侵蚀能力等优点, 广泛应用于国防、航空、船舶与能源等领域, 尤其在高温环境工作时, 钨合金更是具有其它材料无法比拟的力学性能<sup>[1-3]</sup>。在光电领域, 钨合金能同时满足灯丝材料对高温强度与抗高温蠕变性能的要求, 是灯丝材料的不二之选<sup>[4]</sup>。在国防军工领域, 钨合金的高温强度和硬度、抗高温性能极大满足了导弹与穿甲弹头对材料性能的要求, 是武器弹头材料的最优之选<sup>[5]</sup>。而在核聚变反应堆领域, 面对能源的逐渐匮乏, 核聚变能源很可能成为解决能源困境的有效途径<sup>[6-8]</sup>, 优良的抗辐射性能与组织热稳定性, 使钨合金成为面向等离子体第一壁的最佳候选材料之一<sup>[9]</sup>。

尽管钨及其合金在难熔材料中表现优异, 应用范围广泛且价值巨大, 但在其使用过程中也不可避免地存在一些问题, 如低温脆性、辐照脆性与再结晶脆性等, 不同程度地限制了钨及其合金的性能优异性<sup>[10]</sup>。随着我国迈入科技强国之列, 高精尖技术对钨合金性能提出了更高要求。如何进一步提升钨合金的抗拉强度、塑性与抗高热负荷能力已成为国内外学者的研究热点。本文整理了近年来的相关研究, 把钨合金的强韧性最新研究进展作为切入点, 从形变强化、固溶强化与弥散强化等研究方法进行阐述钨合金的组织调控

与强韧性机制, 提出了一些待解决的问题并对未来趋势进行展望。

## 1 形变强化钨合金

研究学者通过轧制、锻造等塑性加工方法以减少合金中的缺陷, 改变缺陷的分布与合金的微观组织结构, 从而达到形变强化钨合金的目的<sup>[11]</sup>。Bonk 等<sup>[12]</sup>通过轧制工艺制备出一批不同厚度的冷轧态钨板、片, 轧制后的钨板、片组织呈纤维状, 如图 1 所示, EBSD 测量结果以 IPF 图([001]反极图)和简单晶界图的形式呈现, 从图 1 中可以看出, 变形程度越高(板材厚度越薄)的板材在 S 方向上晶粒细化更明显。此外, 较薄的板材在 S 方向上的晶粒尺寸越来越均匀, 并且随着板材厚度的减小, 板材的硬度增加, 当板材厚度为 100 μm 时, 在垂直晶粒伸长的方向平均晶粒尺寸达 240 nm, 板材硬度(HV)达 6732.6 MPa, 提高了钨合金的硬度; 该团队进一步研究了不同轧制温度对钨合金韧性的影响规律, 发现低温轧制后的钨合金韧性明显提升<sup>[13]</sup>。

Wei 等<sup>[14]</sup>同样采用低温轧制工艺对纯钨进行变形加工, 发现低温轧制后, 纯钨组织晶粒细化, 提高了纯钨的强度、硬度与韧性。由图 2a 所示, 与轧制前的抗拉强度(1200 MPa)相比, 轧制后抗拉强度显著

收稿日期: 2023-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(52201118); 瞬态冲击技术重点实验室基金(6142606211110)

作者简介: 崔莉亚, 女, 1998 年生, 硕士, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471000, E-mail: wchj\_1989@haust.edu.cn

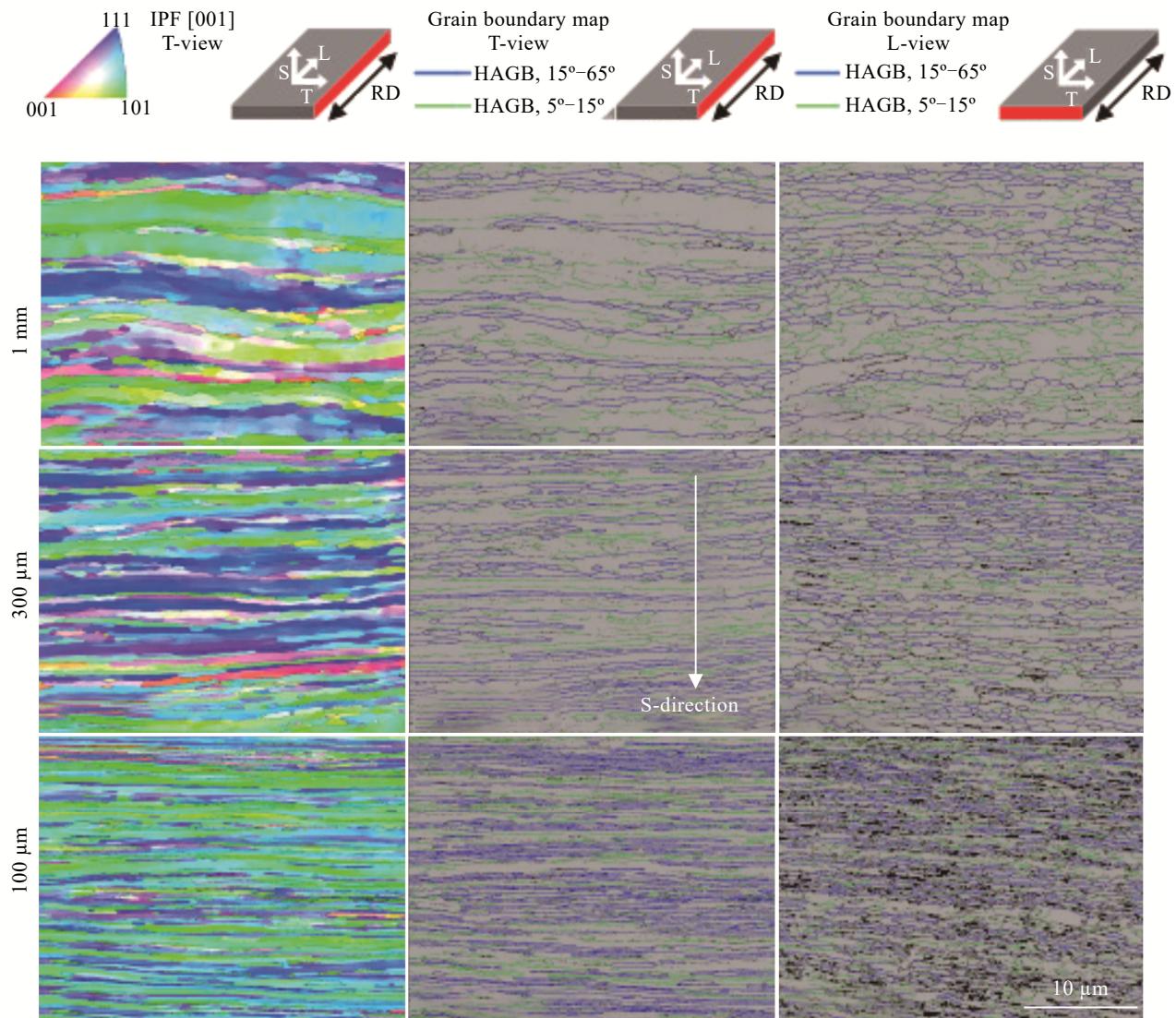


图 1 3 种厚度板材的 EBSD 测量结果

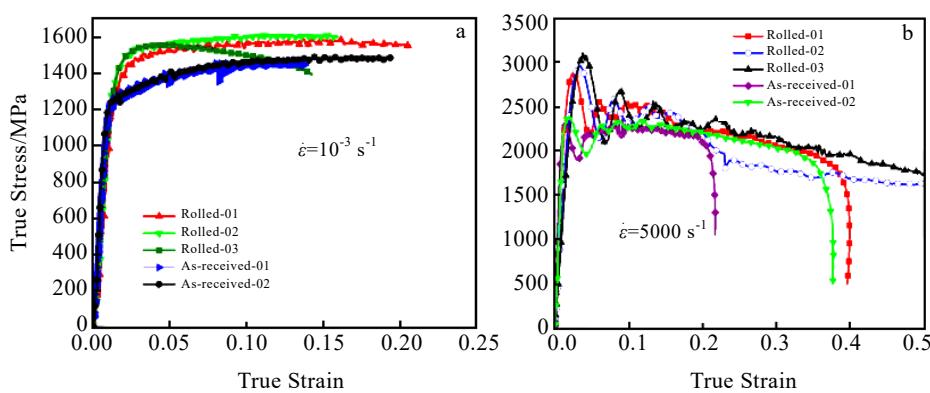
Fig.1 EBSD measurements on foil with three different thicknesses<sup>[12]</sup>

图 2 轧制和轧制前钨的准静态真应力-真应变曲线, 轧制和轧制前钨在压缩下的高速率真应力-真应变曲线

Fig.2 Quasi-static true stress-true strain curves of the rolled and as-received tungsten under compression (a); high rate true stress-true strain curves of the rolled and as-received tungsten under compression (b)<sup>[14]</sup>

提升。由真应力-真应变曲线可以看出纯钨的压缩强度由轧制前的 2300 MPa 提升至轧制后的 3000 MPa 左右, 如图 2b 所示<sup>[14]</sup>。轧制前的显微图像图 3a 表明, 轧制前钨的平均晶粒尺寸约为 40 μm; 冷轧后, 粗晶粒显微组织已明显细化, 如图 3b 所示, 冷轧 W 的光学显微照片表明, 冷轧 W 具有分层层状微观结构, 其中单个层是平行的, 轧制前的大颗粒经轧制后变为超细颗粒, 晶粒尺寸低于 1000 nm<sup>[14]</sup>。中国科学院固体物理研究所谢卓明研究员团队<sup>[15]</sup>以活化钨粉为原材料, 通过两步快速低温烧结和高能速率锻造工艺相结合的方法, 在不添加任何元素的情况下, 成功制备出具有多尺度微观结构的纯钨块体。纯钨块体在室温下极限抗拉强度高达 1.35 GPa, 在 200 °C 时极限抗拉强度仍高于 1.0 GPa, 并且延伸率达到 15.3%。

Fan 等<sup>[16]</sup>采用热压-高能率锻造 (HERF) -退火工艺制备了 W-1%TaC 合金, 锻造钨合金中的 W 具有圆盘状的晶粒结构, 如图 4 所示, 且 W-1%TaC 合金在高温下表现出不同于其他钨合金的良好力学性能。在电子束瞬态热载荷作用下, HERF 工艺有效地提高了 W-TaC 合金的开裂阈值, 锻造钨合金的片层状晶粒结构阻止了裂纹向材料内部深入扩展。与此同时, He 等<sup>[17]</sup>在粉末冶金制备钨合金的基础上, 采用液液掺杂-热压-两步高能率锻造工艺路线, 制备出热压 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料和热压热处理 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料。与热压 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坯料相比, 经 HERF 处理的 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的抗弯强度显著提高, 该材料在室温下仍具有良好的延性, 且最大弯曲应变为 4.4%, 屈服应力为 2324.5 MPa。在 100 °C 时, 材料也表现出明显的塑性, 弯曲应变为 5.9%, 屈服应力高达 1931.9 MPa。

Kumar 等<sup>[18]</sup>研究了两相重钨合金在冷轧过程中的组织和晶体组织演变。电子背散射衍射研究表明, 在变形初期, 基体相容纳更多的应变, 随着变形的进行, 基体相的加工硬化能力逐渐耗尽, 开始形成微剪切带。此外, 钨基体组织表现出较大的取向梯度, 晶粒明显拉长, 呈纤维状, 在较高的轧制压下率时, 微观组织中观察到广泛的剪切带跨越几个钨颗粒和基体, 这反过来又影响了晶体组织的演变。对于基体相, 在低至中等轧制压下观察到弱  $\beta$  纤维, 随后在高轧制压下观察到高斯取向的强化。

## 2 固溶强化钨合金

### 2.1 Re 元素

稀土元素 Re 熔点较高 (3180 °C), 且在体心立方结构 (bcc) 晶体中具有很高的固溶度。在钨基体中掺

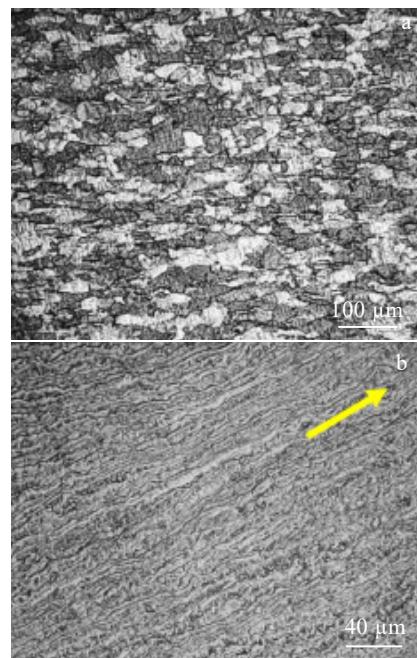


图 3 轧制前后原始钨的光学显微组织

Fig.3 Optical micrographs of original tungsten before rolling (the average grain size is around 40 μm) (a) and the final rolled tungsten showing fine and layer-like microstructure (b)<sup>[14]</sup>

杂定量的 Re 元素形成连续固溶体, 一方面是能够显著提高钨合金低温下的塑性与韧性、高温抗蠕变性能以及限制再结晶的能力; 另一方面能够改善钨合金的加工性能, 因此在 W-Re 热电偶中有着典型应用<sup>[19-20]</sup>。Wustew 等<sup>[21-22]</sup>发现, 19 世纪 50 年代首次通过电弧熔炼制备了成分为 W-35at%Re 的钨铼合金, 室温下对 W-Re 合金进行冷轧变形发现: 与纯钨试样相比, W-35at%Re 合金在轧制开始时并没有出现开裂现象, 表明 W-Re 合金具有更优异的塑性加工性能, 稀土元素 Re 的加入能够显著提高 W 的塑性和延展性。此外, 还有学者研究发现, 稀土元素 Re 的加入不但能够降低 W 合金的韧-脆转变温度 (DBTT), 还能提高其再结晶温度 (RCT)<sup>[23-24]</sup>。Ren 等<sup>[11]</sup>研究了在 1871 °C 下 Re 含量对 W-Re 合金热挤压后高温抗蠕变性能的影响, 研究发现, 当 Re 元素含量达到固溶度极限时, W-Re 合金的韧-脆转变温度低至 -101 °C, 而轧制态纯钨韧-脆转变温度为 113 °C; 当 Re 含量为 6%~8% (质量分数) 时, W-Re 合金的蠕变强度达到最大值<sup>[20]</sup>。在钨基体中添加 Re 元素, 使其发生固溶强化而增强晶格畸变与位错滑移的阻力。不仅可以有效提高钨合金的高温强度和抗蠕变性能, 降低 DBTT, 而且在高温服役等极端环境中还可以显著增强钨合金组织热稳

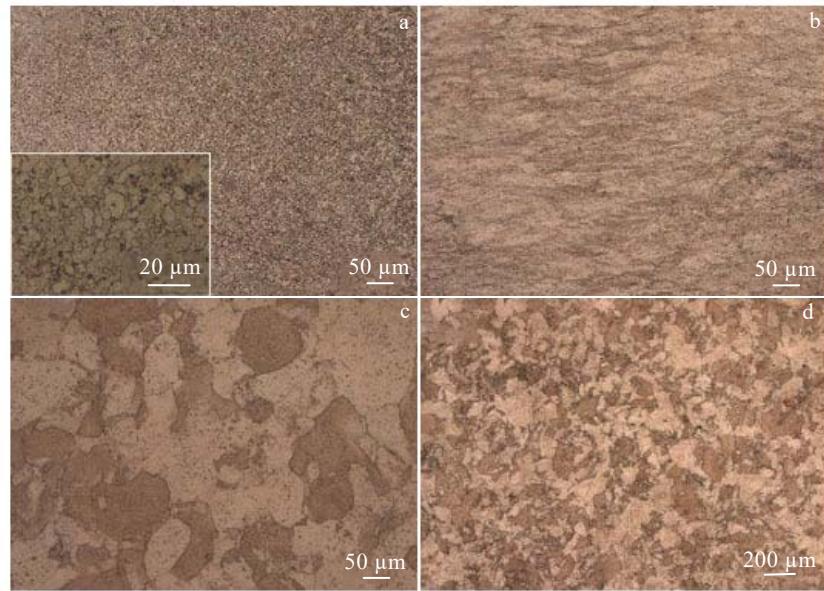


图 4 热压 WTC 金相照片及 HERF WTC 厚度方向和径向照片

Fig.4 OM image of the hot-pressed WTC (a); images of HERF WTC in thickness (b) and radial (c-d) directions<sup>[16]</sup>

定性, 从而提高钨晶粒或晶界的强度以及再结晶温度。然而, 过多稀土 Re 元素的添加不仅导致钨合金的制造成本增加, 而且合金中的稀土 Re 在经过中子辐照后, 会形成脆而硬的  $\delta$  相而导致材料脆性增加, 因此限制了 W-Re 合金的应用<sup>[25]</sup>。除了 Re 元素, Y、Mo、Al、Ta、V、K、Y、Si 和 Ti 等元素也经常被研究者们掺杂到钨基体中, 研发出了更高强度、更好热加工与热组织稳定性的多种钨合金<sup>[26-27]</sup>。

## 2.2 Y 元素

Lemahieu 等<sup>[28]</sup>通过机械合金化和放电等离子体烧结技术制备了 W-(0.25%~1%)Y (质量分数) 合金, 并对其进行瞬态热负荷实验。结果发现, 合金的抗热震性能随 Y 含量的增加而增加, 但 DBTT 也随之升高。Godibadze 等<sup>[29]</sup>在高温条件下通过爆炸固结技术(ECT)获得 W-Y 圆柱形块状纳米结构坯料, 采用热爆固结(HEC)技术将纳米复合材料致密化成圆柱形, 研究了钨钇(W-Y)复合材料的显微组织和显微硬度随 Y 掺杂量的变化规律。结果表明, 随着 Y 含量的增加, 晶粒尺寸增大, 粉末粒度增大。当 Y 含量大于 0.5% (质量分数) 时, W-Y 合金获得了致密的材料。Veleva 等<sup>[30]</sup>采用粉末冶金方法制备了 W-2Y 材料, W-2Y 是用机械合金化和热等静压(HIP)方法制备的。透射电镜观察表明, W-2Y 材料具有纳米结构的晶粒, 且颗粒均匀地分布在晶粒内部, 如图 5 所示<sup>[30]</sup>, Berkovich 硬度和三点弯曲试验表明, 尽管 W-2Y 材料具有纳米结构的晶粒, 但在 1000 °C 温度范围内, 材料仍具有很高的硬度(18 GPa)。

## 2.3 Ti 元素

Dai 等<sup>[31]</sup>采用管式炉及不同冷却条件(炉冷、风冷和水冷)的方法将压坯烧结并冷却至室温, 研究了 W-Ti 合金的组织和性能受冷却条件的影响以及合金的纳米硬度和弹性模量。结果表明, 当温度为 1500 °C

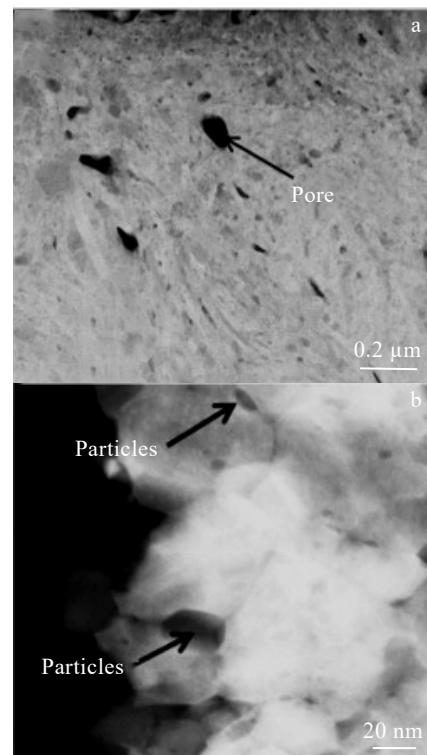


图 5 热等静压后 W-2Y 材料的微观结构

Fig.5 Microstructures of the HIPed W-2Y material<sup>[30]</sup>

时, W-(10%~15%)Ti(质量分数)合金中富 Ti 相的含量随着冷却速率的增大而明显降低, 晶粒尺寸从 2.33  $\mu\text{m}$  下降到 0.67  $\mu\text{m}$ 。当温度降至 1400  $^{\circ}\text{C}$  时, 随着冷却速度的增加, 晶粒尺寸也急剧减小, 但显微组织变化不大, 纳米硬度和弹性模量随冷却速率的增加而增大, 不同温度烧结合金的纳米硬度和弹性模量随冷却条件的不同而不同。Xue 等<sup>[32]</sup>在高温高压条件下, 通过机械合金化数控粉末固结法制备了块状 W-Ti 合金。20%~30%Ti 的加入大大提高了钨钛合金粉末的烧结性能。固结块状 NC W<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> 合金的室温显微硬度和抗压屈服强度分别为 16.9 和 6.0 GPa。在 900~1100  $^{\circ}\text{C}$  范围内, 块状 NC W<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> 的极限抗压强度随温度升高而降低, 在 1000  $^{\circ}\text{C}$  压缩后, 块状 NC W<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub> 未观察到晶粒长大。Liu 等<sup>[33]</sup>采用不同激光加工参数的激光粉末床熔合 (LPBF) 增材制造工艺对过渡元素 Ti 改性 W 合金进行了加工。通过优化激光加工参数, 系统地研究了 LPBF 加工 W-Ti 样品的致密化行为、显微组织演变和力学性能。结果表明, 在能量密度为 848 J/mm<sup>3</sup>, 激光功率为 350 W, 扫描速度为 275 mm/s 的条件下, 获得的相对密度最高达 99.1%, 无明显气孔和球化现象。LPBF 加工的 W-Ti 合金的典型显微组织可分为 W 块状区和 W 枝晶区, 其化学成分为 W-Ti 固溶体。显微硬度 (HV) 达到 7163.8 MPa, 抗压性能达到 1719 MPa, 与以往纯钨样品 (902 MPa) 相比, 经 LPBF 处理后的 W-Ti 合金抗压强度明显提高了 90%, 这与致密化程度的提高和固溶体强化机制有关。

#### 2.4 Hf 元素

Hf 和 W 形成具有规则 C15 结构的拓扑密堆相 HfW<sub>2</sub>, 其原子致密度高于 fcc 和 hcp 金属的紧密排列结构, 在高温下具有良好的力学性能<sup>[34]</sup>。Ozherelyev 等<sup>[35]</sup>采用三电极离子等离子溅射法制备了厚度为 10~15  $\mu\text{m}$  的 W-Hf (W 含量: 16, 36, 48, 57, 61 和 68, at%) 非晶合金, 结果表明, Hf-W 非晶合金的拓扑短程有序是恒定的, 与 W-Hf 合金的成分占比无关。Jiang 等<sup>[36]</sup>采用第一性原理技术计算了 Hf 元素 (原子分数 0%~50%) 对 W-Hf 二元合金相稳定性和力学性能的影响。结果表明, 当 Hf 原子分数低于 12.5% 时, 二元 W-Hf 合金的结构是热力学稳定的。并且 W-Hf 二元合金的机械强度随 Hf 含量的增加而降低, 低于纯钨金属的机械强度, 但高于纯铪金属的机械强度, 并可以有效地提高纯钨金属的延展性。

#### 2.5 Zr 元素

Shang 等<sup>[37]</sup>在分离式霍普金森压杆 (SHPB) 系统中对 W-Zr 反应材料进行了动态压缩试验, 研究了其动态力学特性。结果表明, W-Zr 反应材料可在 2200  $\text{s}^{-1}$

及以上的应变速率下发生反应, 应变速率越高, 反应越剧烈。其动态抗压强度极限 (1798~2199 MPa) 与应变速率 (1400~5000  $\text{s}^{-1}$ ) 有关。Zhao 等<sup>[38]</sup>采用机械合金化法制备了 W-33.3at%Zr 超饱和固溶体粉末, 并对其形成机理和热稳定性进行了系统研究。基于 Miedema 理论模型的热力学计算表明, W-33.3at%Zr 二元体系倾向于先形成固溶体, 然后转变为非晶态。此外, 热稳定性测试表明, 制备的过饱和固溶体粉末在 800  $^{\circ}\text{C}$  下保温 2 h 时表现出良好的稳定性, 为 W-Zr 亚稳态合金粉末的应用提供了更多的可能性。Wang 等<sup>[39]</sup>通过场辅助烧结技术制备了 W-Cr-Zr 合金, 研究了粉末特性对固结过程中致密化行为和显微组织演变的影响, 为细化晶粒提供了理论保证。Yakovlev 等<sup>[40]</sup>采用低能大电流电子束 (LEHCEB) 在单次真空循环中对锆衬底上初步沉积的钨膜进行处理, 合成了 W-Zr 表面合金 (SAs), 为 W-Zr 合金的应用提供了参照。

#### 2.6 V 元素

Arshad 等<sup>[41]</sup>采用粉末冶金法制备了 W-V 合金, 并在 1600  $^{\circ}\text{C}$ 、50 MPa、3~5 min 条件下对 4 种不同含量的钒 (1%~10%) (质量分数) 进行了放电等离子烧结 (SPS)。结果表明, V 含量的变化不仅对 W-V 合金的显微组织有明显的影响, 而且提高了 W-V 合金的致密性和力学性能, 当 V 含量为 10% 时, W-V 合金的致密度达到 98.5%, 显微硬度 (HV) 为 4968.6 MPa, 抗弯强度为 692.5 MPa。Cui 等<sup>[42]</sup>采用放电等离子烧结与机械合金化结合的方法制备了 W-5%V-5%Ta (质量分数) 合金, 后经过压缩试验后的断裂 SEM 形貌如图 6 所示,

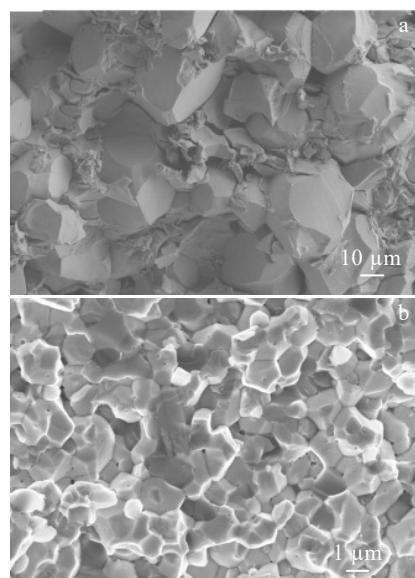


图 6 压缩试验后的 W 和 W-5%V-5%Ta 合金断裂 SEM 形貌

Fig.6 Fracture SEM morphologies of W (a) and W-5%V-5%Ta (b)<sup>[42]</sup>

断口形貌为沿晶断裂和穿晶断裂复合, W 以穿晶断裂为主, W-5V-5Ta 以沿晶断裂为主, 证明 V、Ta 元素的加入提高了材料的塑性。

## 2.7 Mo 元素

Zhang 等<sup>[43]</sup>采用碳热预还原-氢深度脱氧两步法制备了烧结活性强、成分均匀的 W-Mo-Cu-Ni-Fe 超细合金粉末, 又以超细 W-Mo-Cu-Ni-Fe 复合粉末为原料, 采用低温液相烧结法制备了 Mo (0%~6%)、Ni (2.5%)、Fe 和 Cu (总含量分别为 5% 和 27.5%) (质量分数) 的高性能 W-Mo-Cu-Ni-Fe 合金样品。研究发现, 适量 Mo 的加入有利于 W-Mo 固溶体的形成, 能够提高合金样品的致密度, 保证烧结块具有优异的整体性能, 其中 W-2%Mo-1.75%Ni-0.75%Fe-27.5%Cu (质量分数) 烧结块的抗拉强度和伸长率最高, 分别为 567 MPa 和 10.37%。此外, 由于 W-Mo 和 Cu-Ni-Fe 固溶体的存在, 该合金具有很高的显微硬度 (HV) 和抗弯强度, 分别为 4370.8 MPa 和 1473 MPa。研究还发现, 烧结块体的抗压强度随着 Mo 含量的增加 (0%~6%, 质量分数) 得到显著提高, 所有烧结块体的破坏应变均接近 100%。

## 2.8 其它元素

Mao 等<sup>[44]</sup>在前人研究片状 Ni<sub>3</sub>Al 和原位纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 强化 W-Ni<sub>3</sub>Al 合金的基础上, 引入固溶体强化、无序界面和非晶态颗粒来进一步提高其综合性能。结果表明, 制备的 W-Ni<sub>3</sub>Al-FeSiB 合金具有优异的力学性能, 其抗弯强度和硬度 (HRA) 分别为  $1654.50 \pm 31.20$  MPa 和  $74.70 \pm 0.54$ 。图 7a 为不同放大倍数下烧结合金的断口形貌, 在合金断口处未观察到气孔, Ni<sub>3</sub>Al 薄片的排列方向与外加载方向垂直, 这些定向排列的 Ni<sub>3</sub>Al 薄片在变形过程中由于承受施加的外力而产生弯曲。从图 7b 中可以看出, 该合金的钨晶粒相对较细 ( $3.09 \pm 0.67 \mu\text{m}$ ), 主要是由于烧结温度较低, 原位 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒对钨晶的溶解析出有阻碍作用, 而且多元素共偏析无序界面具有降低晶粒生长驱动力的作用。从图 7c 可以看出, 该合金具有良好的力学性能, 其抗弯强度和硬度 (HRA) 分别为  $1654.50 \pm 31.2$  MPa 和  $74.70 \pm 0.54$ , 特别是该合金的抗弯强度比已有报道<sup>[44]</sup>的钨合金高 194.50~1282.40 MPa。与图 7d 中其他 12 种钨合金相比, 采用固溶体强化制备的合金的另一个

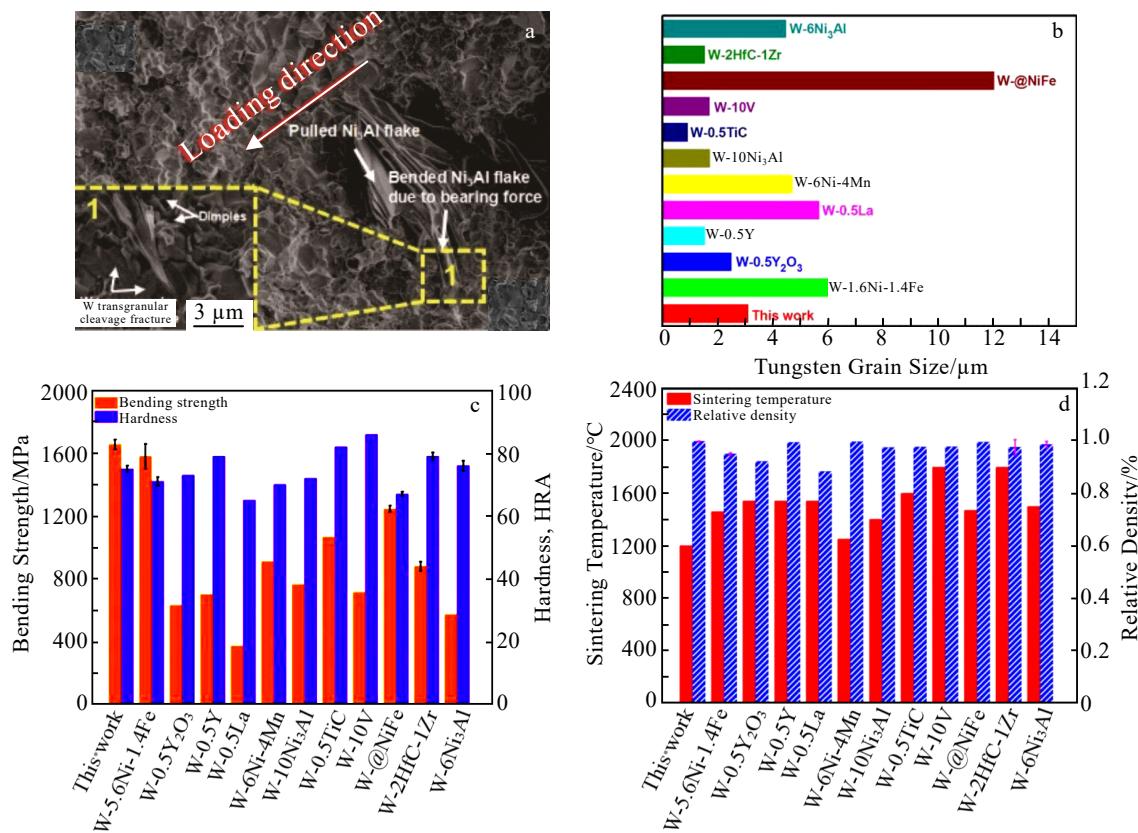


图 7 W-Ni<sub>3</sub>Al-FeSiB 合金的断口形貌; W-Ni<sub>3</sub>Al-FeSiB 合金与其他已报道的钨合金的钨晶粒尺寸, 抗弯强度和硬度, 烧结温度和相对密度

Fig.7 Fracture morphology of the sintered W-Ni<sub>3</sub>Al-FeSiB alloy (a); tungsten grain size of alloy in this work and other reported tungsten alloys (b); bending strength and hardness of alloy in this study and other reported tungsten alloys (c); sintering temperature and relative density of alloy in this study and other reported tungsten alloys (d)<sup>[44]</sup>

优点是烧结温度低、相对密度高。总之, 基于以上对烧结合金的分析和表征, 烧结后的 W-Ni<sub>3</sub>Al-FeSiB 合金晶粒细小, 相对密度高且粘结剂相和 W 相均被固溶体强化, 具有良好的力学性能。

### 3 弥散强化钨合金

#### 3.1 碳化物弥散强化钨合金

由于 HfC(3900 °C)、TiC(3140 °C)、ZrC(3500 °C) 和 TaC(3880 °C) 等碳化物拥有熔点高、硬度高以及热稳定性优异等优点, 并与钨基材料有较好的相容性, 常常作为增强相掺杂到钨基体中, 可以有效细化晶粒、降低韧-脆转变温度、阻碍晶界移动以及提高晶界强度<sup>[45]</sup>。Kurishita 等<sup>[46-50]</sup>通过球磨、热等静压和机械合金化等方法制备了超细晶 TiC 粉体, 并采用锻造与热轧工艺制备出超细晶 TiC 弥散增强的钨合金, 钨合金的致密度高达 99%, 室温时韧性表现优良且抗弯强度可达到 1600~2000 MPa, 在 1400~1700 °C 下具有良好的塑性<sup>[50]</sup>。Ishijima 等<sup>[51]</sup>在添加 TiC 的基础上结合塑性形变制备工艺, 发现制备的钨合金强度和韧性与纯 W 相比有显著提升, 但制备成本高昂, 不适合工程化应用。此外, Lee 等<sup>[52]</sup>采用高能球磨和放电等离子烧结制备了 W-HfC 合金, Hf 和 W 原子互扩散生成一种碳化物 (Hf,W)C, 有利于与相邻的钨晶粒形成良好的界面结合, 如图 8 所示。HfC 颗粒的增强作用使得 W-HfC 合金在室温和高温下力学性能显著提高。

李鹏飞等<sup>[53]</sup>和 Fan 等<sup>[54]</sup>利用溶胶-非均相沉淀-喷雾干燥-热还原制备的 W-ZrC 复合粉末烧结为块体, 发现随着 ZrC 含量的增加, 钨合金强度也随之增大, 但粗大的第二相颗粒使得弥散强化效果降低, 且随着含量增多导致材料脆性增加<sup>[53]</sup>。在优化的烧结工艺下, 钨的晶粒从 100 μm 细化至 30 μm 左右, ZrC 不但可以有效地阻碍 W 晶界的迁移, 改变钨材料的断裂模式, 还使得 W-ZrC 材料的相对密度和抗拉伸强度最高分别

可达到 99.6% 和 460 MPa<sup>[55]</sup>。在此基础上, 李鹏飞等<sup>[56]</sup>采用 SPS 烧结对 ZrC 弥散强化 W 进行研究, 发现 SPS 烧结温度在 1600 °C 时钨合金的相对密度、硬度 (HRA) 和抗弯强度分别达到 98.56%、78.1 和 501 MPa, W 和 ZrC 的平均晶粒度分别为 3 和 1.5 μm。此外, 微观组织分析显示 SPS 烧结制备的 W-40vol%ZrC 的 ZrC 相分布更加均匀细小, 可有效地减少材料变形中由于 ZrC 团聚造成应力集中而引发的脆性断裂。与李鹏飞不同, Cheng 等<sup>[57]</sup>以 W、ZrH<sub>2</sub> 和纳米级 C 粉末为原料, 采用粉末冶金方法制备了纳米级 ZrC 颗粒均匀分布的 W-Zr-C 合金。原位成形颗粒的平均尺寸为 55 nm, 晶粒内部的小颗粒以 ZrC 颗粒为主, 同时由 ZrH<sub>2</sub> 分解出的 Zr 还能与杂质氧反应生成 ZrO<sub>2</sub> 颗粒, 减少了氧对晶界的有害影响。而且锻态 W-Zr-C 合金在 200 °C 时出现延展性, 300 °C 时的极限抗拉强度 (UTS) 和总延伸率分别为 643.5 MPa 和 23.5%。后在 1400 °C 进行退火, 发现经退火后的 W-Zr-C 合金在 300 °C 时的 UTS 仍高达 611.4 MPa, 此方法成为提高钨合金的低温韧性和高温稳定性提供了可行的策略。

Lang 等<sup>[58-60]</sup>采用湿化学法和中频感应烧结结合热轧制备了不同压下率的 W-TiC 合金, 其中压下率为 65% 的样品命名为 W-TiC-1, 压下率为 83% 的样品命名为 W-TiC-2。并对商品纯钨粉使用相同的工艺进行对照试验, 其中压下率为 65% 的样品命名为 CPW-1, 压下率为 83% 的样品命名为 CPW-2。研究结果表明, 晶内分布均匀 TiC 颗粒与剧烈的塑性变形相结合, 可以细化钨材料的晶粒尺寸, 显著提高材料的强度和韧性。同时, 轧制压下率为 83% 的 W-TiC 合金在 300 和 600 °C 时抗弯强度最高, 达到 1260 MPa; 相比之下, 相同压下率的纯钨在 300 和 600 °C 时的抗弯强度最低, 为 1035.4 MPa。此外轧制压下率为 83% 的 W-TiC 合金拉伸伸长率最高, 在 300 和 600 °C 时分别达到 19.3% 和 13.6%, 而纯钨抗拉伸率最低, 在 300 和

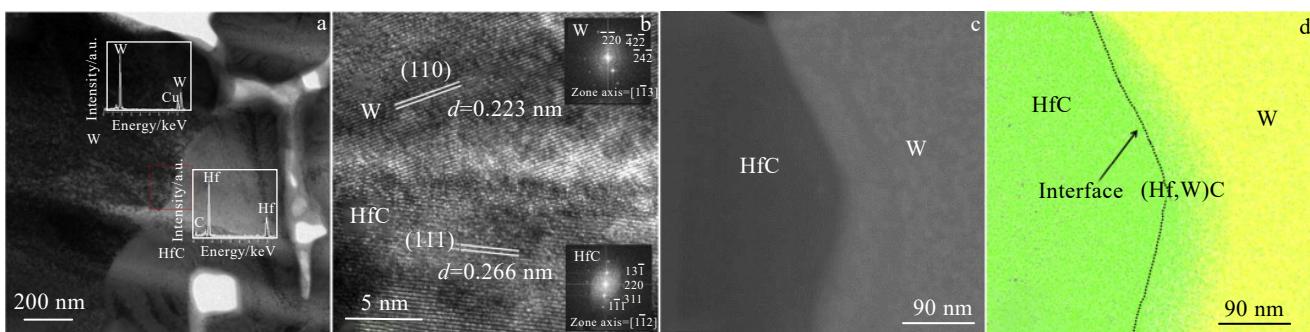


图 8 W-HfC 复合材料的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of the W-HfC composite<sup>[52]</sup>: (a) TEM image of HfC-W interface; (b) HRTEM image and corresponding FFT images of the interface; (c) HAADF-STEM image of the interface; (d) EDS element mapping of the HfC-W interfacial region

600 °C 时分别为 12.1% 和 9.3%，如图 9 所示<sup>[59]</sup>。SPS 烧结相较于中频感应烧结具有升温快、烧结时间短且节能环保等优点，Lang 等<sup>[60-61]</sup>换用湿化学法结合 SPS 烧结制备了不同 TiC 含量的 W-TiC 合金，研究发现 W-TiC 合金中 TiC 含量为 0.5% 时室温弯曲强度最好，可达 1065.72 MPa。后采用球磨和可控氢还原法制备了 W-0.5%TiC（质量分数）且具有核壳结构（TiC/W）的 TiC 粉末<sup>[58]</sup>，并在 1600 °C 下对 W-TiC 粉末进行火花等离子烧结（SPS）。如表 1 所示的力学实验结果表明<sup>[58]</sup>，W-0.5TiC 合金具有较高的显微硬度（HV）和弯曲断裂强度，分别达到 7693 MPa 和 1132.7 MPa，均高于前人的研究结果。图 10a、10b 为烧结后 W-TiC 合金的暗场和 HAADF TEM 图像，在图像中观察到 2 个钨的亚晶（晶粒 1 和 2），并且在亚晶界上可以观察到纳米 TiC 颗粒，证明了纳米 TiC 颗粒在烧结过程中能抑制钨晶粒的生长<sup>[58]</sup>。以上结果表明，TiC 在制备高性能的颗粒弥散增强钨基合金方面具有广阔应用前景。

Miao 等<sup>[62-64]</sup>采用机械合金化工艺，烧结后轧制出 6 mm 厚的 W-0.5%TiC 合金板。研究发现 150 °C 时 W-TiC 合金表现为拉伸屈服现象，而 200 °C 时出现拉伸塑性变形，延伸率约 4.8%，UTS 约 789 MPa，其再结晶温度比纯 W 高 300 °C 左右。此外，纳米 TiC 颗粒能够抑制晶粒在高温下的生长，从而延缓再结晶速率<sup>[64]</sup>。紧接着，Miao 等<sup>[62]</sup>又采用高能球磨-热压烧结-热轧多

步骤先进工艺路线制备了 W-0.5%TaC（质量分数）细晶合金，发现在 200 °C 时，由于晶粒细化，合金的极限抗拉强度达到 982 MPa，总伸长率高达 12.0%。同时，纳米 TaC 颗粒均匀分布在亚微米亚颗粒内部，能够抑制晶界迁移，降低晶粒生长速度，从而保持组织稳定，提高 W-TaC 合金的低温强度和塑性。

Xie 等<sup>[65-66]</sup>采用放电等离子烧结技术制备了不同 ZrC 含量（0%，0.2%，0.5%，1.0%）的钨合金，拉伸实验结果如表 1 所示<sup>[48,58,61]</sup>，ZrC 的加入提高了钨基材料的强度和延展性。进一步将无压烧结与高温旋锻工艺相结合，制备出 W-0.5%ZrC 棒材<sup>[66-68]</sup>，钨合金中 ZrC 起到钉扎晶界的作用，同时这部分颗粒在 W 晶界附近分布使得晶界结合力提高。结果表明，W-0.5%ZrC 合金经高温旋锻比 SPS 具有更高的力学性能，且 200 °C 时合金拉伸强度最高，为 720 MPa，形变量约为 4%，与比放电等离子烧结制备的钨合金相比，显著提高了其低温塑性（SPS 合金在 500 °C 以下为脆性断裂）。通过与其它钨合金进行对比，W-0.5%ZrC 合金具有更低的 DBTT。三点弯曲测试实验结果如表 2 所示，发现 W-0.5%ZrC 合金塑性与抗弯性能优异<sup>[68]</sup>，室温拉伸强度和延伸率分别为 991 MPa 和 1.1%，100 °C 时抗拉强度最高达 1.1 GPa，500 °C 时延伸率最大达 45%<sup>[68]</sup>，证明了 ZrC 纳米颗粒对钨基材料的强化作用。

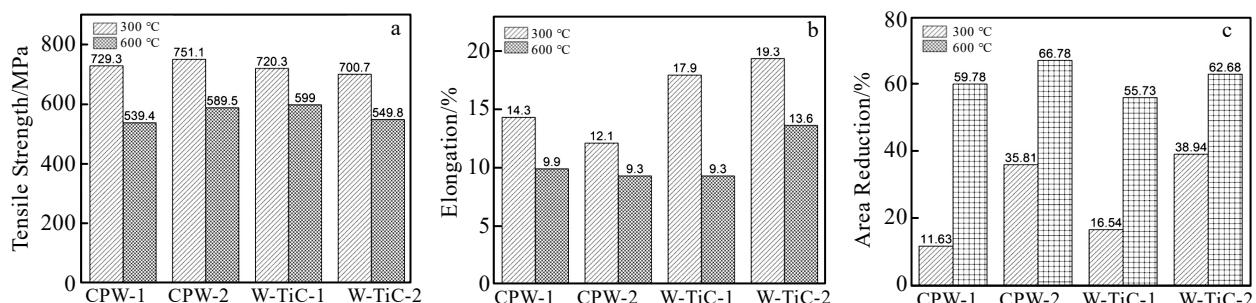


图 9 轧制态 CPW 和 W-TiC 材料的拉伸性能

Fig.9 Tensile properties of the as-rolled CPW and W-TiC materials: (a) tensile strength, (b) elongation, and (c) area reduction<sup>[59]</sup>

表 1 不同合成方法烧结 W-TiC 合金的显微硬度与力学性能

Table 1 Microhardness and mechanical properties of W-TiC alloy sintered by different synthesis methods

Sample	Synthesis method	Ref.	Microhardness, HV <sub>0.02</sub> × 9.8 MPa	Bending strength/MPa
W-0.5TiC-H <sub>2</sub>	Mechanical alloying+hot isostatic pressing (H <sub>2</sub> )	[48]	1039	-
W-0.5TiC-Ar	Mechanical alloying+hot isostatic pressing (Ar)	[48]	1164	-
W-0.5TiC	Ball-milling+hydrogen reduction+SPS	[58]	785	1132.7
W-0.5TiC-wc	Wet-chemical method+SPS	[61]	739.1	1065.72
W-0.5TiC-bm	Ball-milling+SPS	[61]	753.05	705.87

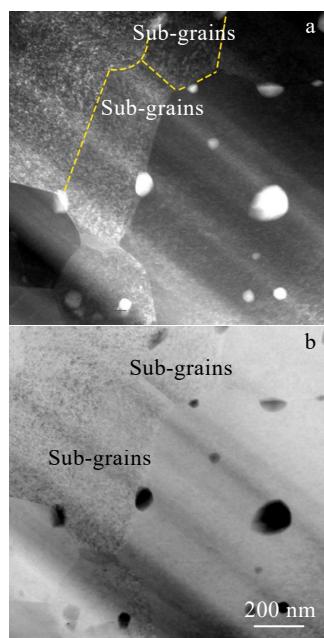


图 10 烧结 W-TiC 合金的暗场 (DF) 和高角度环形暗场 (HAADF) TEM 照片

Fig.10 Dark-field (DF) (a) and HAADF (b) TEM images of the sintered W-TiC alloys (the dotted line in Fig.10a marks the sub-grain boundaries)<sup>[58]</sup>

### 3.2 氧化物弥散强化钨合金

研究学者发现将氧化物均匀弥散到铁基体中会显著提高合金钢的强度及抗辐照性能, 依据此方法学者们将制备氧化物弥散强化 (ODS) 钢的方法应用于钨基材料中, 开发出系列氧化物弥散增强钨合金 (ODS-W)。氧化物弥散强化钨合金通过掺杂增强相阻碍晶界及位错的运动, 从而提高钨合金的强度与力学性能。通常在钨基体中掺杂一些稀土类氧化物, 如  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2$  等<sup>[69-72]</sup>。稀土氧化

物在高温下可以有效钉扎钨晶界及位错的运动, 从而提高钨合金的高温强度、抗热冲击及组织热稳定性等<sup>[73]</sup>。 $\text{ThO}_2$  的掺杂可以显著提高钨合金的高温强度、再结晶温度、抗高温蠕变等性能, 但  $\text{ThO}_2$  具有放射性, W- $\text{ThO}_2$  合金的生产和应用被极大地限制, 并逐渐退出了市场<sup>[74]</sup>。W- $\text{La}_2\text{O}_3$  和 W- $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金在国内外有着更加成熟的技术与广泛的商业化应用, 如商品化的 PLANSEE WL10 (W-1% $\text{La}_2\text{O}_3$ , 质量分数), 其再结晶温度比纯钨的高 500 ℃, 有着更优异的抗高温蠕变性能和组织热稳定性<sup>[75]</sup>。

Veleva 等<sup>[30]</sup>通过热压烧结与过热锻造分别得到 W-1 $\text{Y}_2\text{O}_3$  与 W-2 $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金。从图 11<sup>[30]</sup>与图 12<sup>[30]</sup>可以看出, 在钨基体中第二相颗粒均匀分布, W-2 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的第二相颗粒更为粗大, 尺寸在 300 nm~1  $\mu\text{m}$  之间, 而 W-1 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的第二相尺寸较为细小, 在 1~50 nm 之间。晶粒更细小的 W-1 $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金硬度值更高, 但脆性与晶粒较粗大 W-2 $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金相比并没有明显改善, 在较低温度下 W-2 $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金的韧性更好。

Battabyal 等<sup>[76]</sup>通过烧结和热锻的方法制备了 W-2% $\text{Y}_2\text{O}_3$  复合材料, 纳米压痕检测发现, W-2% $\text{Y}_2\text{O}_3$  的硬度比纯 W 高 1.5 GPa。此外, 三点弯曲实验结果表明, 随着温度升高, 合金三点弯曲强度显著降低, 在 298 K 时强度最高, 达 1.3 GPa<sup>[76]</sup>。拉伸实验结果表明, 该合金在 400 ℃时极限拉伸强度 (UTS) 达 500 MPa, 延伸率在 10 % 左右, 400 ℃以上出现明显的韧性行为<sup>[70]</sup>。Kim 等<sup>[71]</sup>做了  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$  等不同氧化物掺杂 W 合金的研究, 如图 13 所示, 钨合金的致密度与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的含量 (质量分数) 成正比关系, 相比于  $\text{HfO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  对烧结致密化影响更大, 且 W-5.0% $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金的致密度最高。Zhang 等<sup>[77]</sup>采用喷雾法 (固-液混合法) 结合炭黑和氢气还原法制备了含有不同类型氧化物

表 2 不同合成方法钨合金的韧脆转变温度 (DBTT)

Table 2 Ductile brittle transition temperature (DBTT) of tungsten alloy prepared by different synthesis methods

Sample	Ref.	Synthesis method	DBTT/K	Test method
W-0.5ZrC	[68]	Rolling	373	3PB
W-1.1TiC/H	[50]	Mechanical alloying+HIP+GB sliding based microstructural modification	240	3PB
W-2.2TaC/H	[50]	Mechanical alloying+HIP+GB sliding based microstructural modification	330	3PB
W-3.3TaC/H	[50]	Mechanical alloying+HIP+GB sliding based microstructural modification	420	3PB
W-2 $\text{Y}_2\text{O}_3$	[53]	Hot forging	473	3PB
W-0.5TiC	[54]	HIP+forging	484	3PB
WL10 (W-1% $\text{La}_2\text{O}_3$ )	[65]	Swaging+rolling	973	Charpy
Pure W	[66]	Rolling+joinning	373	Charpy

Note: HIP-hot isostatic pressing; 3PB-three points bending

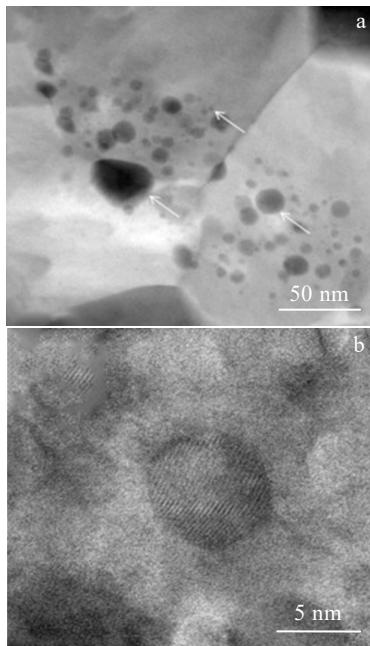


图 11 HIP W-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料晶粒内部和晶界处的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒图像

Fig.11 Images of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles located inside the grains and at the grain boundaries of the HIP W-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material: (a) TEM-DF image and (b) high STEM resolution image<sup>[30]</sup>

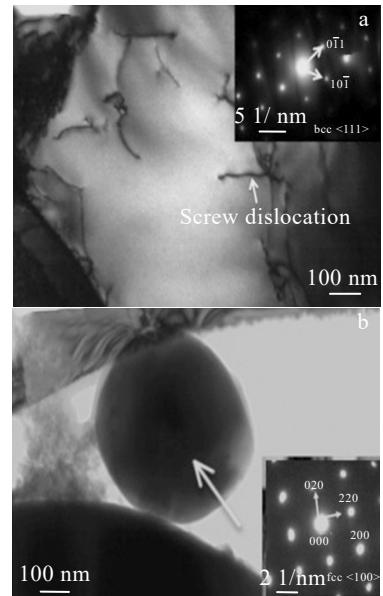


图 12 W-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料中 W 晶粒的 STEM 图像和 SAED 花样及 W-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料中 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒（箭头所示）的 STEM 图像和 Y 颗粒的 SAED 花样

Fig.12 STEM image and SAED pattern of W grain in W-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite (a); STEM image of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle (indicated by arrow) in W-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material and SAED pattern of the yttria particle (b)<sup>[30]</sup>

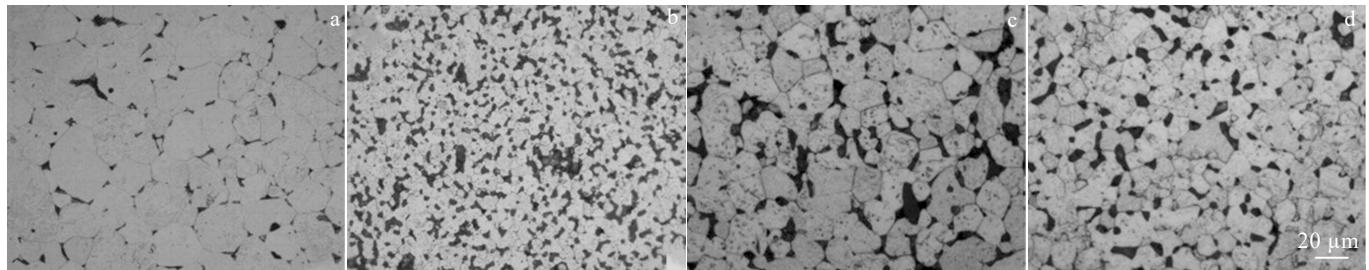


图 13 纯钨、W-5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W-5%HfO<sub>2</sub>、W-5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的光学显微结构

Fig.13 Optical microstructures of pure W (a), W-5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), W-5%HfO<sub>2</sub> (c) and W-5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) composites sintered by the SPS system<sup>[71]</sup>

纳米颗粒的 ODS-W 合金粉末。研究结果表明, 稀土氧化物的溶液浓度和种类对 ODS-W 合金粉末的晶粒尺寸有明显影响, 稀土溶液浓度越高, ODS-W 合金粉末的平均晶粒尺寸越小。此外, 与掺杂 CeO<sub>2</sub> 相比, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 WO<sub>3</sub> 的还原产物晶粒尺寸相对较大, 可能是由于氧化钨与稀土氧化物反应形成的复合氧化物(如 La<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)的出现, 促进了 ODS-W 还原过程中钨晶粒的非均相成核和生长。

Liu、Xie 等<sup>[78-79]</sup>与 Zhao 等<sup>[80]</sup>分别采用 SPS 烧结和高温旋锻法制备了 W-1.0%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金。二者进行对

比发现, 旋锻后的钨合金 200 ℃下发生拉伸塑性形变, 抗拉强度约为 660 MPa。在 1300 ℃下进行退火处理 1 min, 150 ℃时合金表现出明显的拉伸塑性, 而采用 SPS 烧结的合金在 500 ℃时才表现出拉伸塑性形变。因此, 相比 SPS 烧结, 经过旋锻或快速锻压的合金, 合金的强度与韧性显著提高。但由于稀土氧化物本身存在的一些缺点, 如 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有吸湿性、挥发态的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有毒性和相对较高的成本, 因此掺杂稀土氧化物的钨合金生产和应用受到极大的限制。Wang 等<sup>[81]</sup>采用共沉积法和氢还原法制备 W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体, 然后用

SPS 进行烧结。结果表明, W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金中 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒分布较为均匀, 硬度 (HV) 和抗压强度分别达到  $6144.6 \pm 186.2$  MPa 和  $1640 \pm 40$  MPa。Ye 等<sup>[82]</sup>采用 SPS 法制备了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 0.5% (质量分数)、ZrO<sub>2</sub> 含量为 0%~2.0% (质量分数) 的钨合金, W-0.5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5%ZrO<sub>2</sub> (WYZO<sub>5</sub>) 的晶粒尺寸约为 1.95  $\mu\text{m}$ , 比 W-0.5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WY) 的晶粒尺寸 (5.5  $\mu\text{m}$ ) 小得多。高温拉伸试验结果表明, 与纯 W 和 WY 合金相比, WYZO<sub>5</sub> 合金具有更高的高温硬度和更低的韧-脆转变温度, 且在 500 °C 时, WYZO<sub>5</sub> 合金的抗拉强度为 525.2 MPa, 比 WY 提高 67.53%。

Hu 等<sup>[1]</sup>采用冷冻干燥法制备了 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉末前驱体, 制备的 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体的平均 W 晶粒尺寸为 14.2 nm。低温烧结 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金具有约 410 nm 的超细 W 晶粒尺寸, 同时保持较高的烧结致密度 (98.1%)。具有 W-Y-O 扩散层的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒 (20~50 nm) 和 Y<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 颗粒 (<20 nm) 在 W 晶粒内均匀分布, 特别是在 W 晶界处, 这些 W-Y-O 相吸附了游离氧杂质, 导致 W 基体的纯化和强化。Y<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 颗粒与 W 基体之间形成了共格或半共格界面, 增强了相界面的结合强度。综合上述因素的耦合作用, 使得 W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金的硬度 (HV) 高达  $6763.96 \pm 313.6$  MPa。Noto 等<sup>[83]</sup>采用机械合金化-热等静压法制备了晶界上含有 TiO<sub>2</sub> 颗粒的弥散强化钨 (DS-W) 合金, 研究了弥散强化对高温下微观组织热变化和导热系数的影响。研究发现, 与纯钨相比, DS-W 在高温退火后没有出现明显的组织变化, 抗弯强度也没有明显下降。

Wang 等<sup>[84-86]</sup>采用水热法结合煅烧和氢还原工艺合成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂钨复合粉体, 随后, 采用 SPS 烧结制备了 W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金块体材料。研究发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入使 W 颗粒细化进而显著影响烧结合金的晶粒尺寸和抗压强度。随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 (质量分数) 的增加, 烧结试样的晶粒尺寸在 3~10  $\mu\text{m}$  之间变化。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量从 0% 增加到 6% 时, 烧结复合材料的显微硬度 (HV) 从 2724.4 MPa 提高到 4145.4 MPa, W 晶粒尺寸从 4.25  $\mu\text{m}$  减小到 2.78  $\mu\text{m}$ 。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加到 0.25% 时, 显微硬度 (HV) 和抗压强度分别达到最大值 3782.8 MPa 和 1628 MPa。后轧制获得了致密的 W-0.25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金, 三点弯曲试验表明, 烧结合金的韧-脆转变温度在 350~400 °C 之间。在 100~200 °C 时, 合金开始表现出明显的延性, 抗弯曲强度随温度的升高而增加, 在 400 °C 时达到最大值 1762 MPa。Wang 等<sup>[87]</sup>还采用水热合成法与 SPS 等离子烧结法制备了超细晶 W-ZrO<sub>2</sub> 复合材料, ZrO<sub>2</sub> 的加入能显著细化 W 颗粒。随着 ZrO<sub>2</sub> 含量的增加, 烧结试样的致密度由 92.8%

提高到 98.9%。W-1.5%ZrO<sub>2</sub> (质量分数) 合金显微硬度 (HV) 为 5280.24 MPa, 抗压强度为 1628 MPa。高温压缩试验表明, 真实应力-应变曲线不存在峰值应力, 表明变形过程中动态回复是变形软化的主要原因。Pan 等<sup>[88]</sup>采用水热合成法, 掺杂、退火、还原制备了 W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体, 得到了超细 W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉末。烧结后, 由于超细粉末具有较高的烧结活性, 得到致密细晶 W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金。与纯钨相比, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 2% (质量分数) 时, W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金的强度和塑性均有明显提高。此外, 研究结果还表明, 制备出 W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金强度与纯钨相比显著提高, 但比稀土氧化物增强钨合金的强度稍有不足。

Li 等<sup>[89-91]</sup>采用共沸蒸馏法和粉末冶金法相结合的方法制备了 ZrO<sub>2</sub> 增强钨合金, 并对烧结后的钨合金进行了锻压, 得到了致密的棒材。结果表明, 加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, ZrO<sub>2</sub> 以稳定的立方相形式存在于钨合金中, 细小的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒分散在钨基体中, 细化了钨合金的晶粒尺寸, 提高了钨合金的物理性能和强度。随着 ZrO<sub>2</sub> 含量的增加, 钨合金的相对密度、硬度和抗压强度均有所提高。锻轧后的 W-1.5%ZrO<sub>2</sub> (质量分数) 合金的显微组织最细, 平均晶粒尺寸为 47.18 nm, 比纯钨合金的晶粒尺寸减小 34.76%。与纯钨合金相比, 经 W-1.5%ZrO<sub>2</sub> (质量分数) 锻压后合金的抗压强度达到 1941.3 MPa, 破坏应变达到 23.1%, 分别提高了 23.27% 和 22.37%。后对钨合金和纯钨进行退火处理, 退火后锻压钨合金的抗压性能低于未经退火的锻压钨合金, 但抗压强度和破坏应变随 ZrO<sub>2</sub> 含量的增加而增大。当 ZrO<sub>2</sub> 质量分数为 1.5% 时, 最大抗压强度为 1680 MPa, 破坏应变为 22.37%, W-1.5%ZrO<sub>2</sub> (质量分数) 的抗压强度和破坏应变分别是纯钨的 1.24 倍和 1.23 倍。

## 4 结果与展望

综上所述, 近年来钨合金的强度与韧性都取得了巨大的进展。钨的形变强化、固溶强化、弥散强化等机制显著改善了钨合金的性能。合金化常被用来改善材料强度与韧性, 对材料的性能有显著影响。在固溶强化使用 Re、Ti、V、Zr、Y、Mo 等合金元素时, 钨合金的密度、强度和硬度大都显著提升。Re、Zr、V 等合金元素在改善钨合金的塑韧性方面具有卓越贡献, 部分合金元素则贡献较少, 甚至会增加钨合金的脆性。固溶强化时合金元素对钨合金强韧性的影响存在双面性, 实际生产中应充分发挥其优势, 减小对钨合金强韧性的负面影响。

在弥散强化钨合金中弥散相颗粒的尺寸、分布会影响强化效果, 大颗粒的存在会出现应力集中点,

使钨合金脆性增加,因此,弥散强化需要细化颗粒尺寸而进一步提高材料强度与韧性。未来研究中会探究不同的机制原理,使得颗粒尺寸进行细化。随着钨合金的工艺发展,钨合金的晶粒大小达纳米级,将远小于粗大的纯钨颗粒,钨合金的强度与韧性将会进一步提高,但稳定的纳米级钨合金材料制备还有所欠缺。后续研究应结合上述方法,进一步制备高强韧的纳米级细晶钨合金,满足我国在国防武器、航空航天中的应用。

钨合金的应用中不仅需要足够的强度,同时韧性也需要得到保障,才能满足不同条件下的应用需求。因此,仅靠钨合金的形变强化、固溶强化、弥散强化等强化机制中的一种是远远不够的,科研人员需要继续优化制备工艺,结合上述3种强化机制,如固溶强化与弥散强化相结合制备性能更高的钨合金,或者固溶强化与弥散强化结合后进一步采用轧制、锻造等形式强化方式进一步制备钨合金等,来提高钨合金的强度与韧性,同时,需要进一步开展钨合金的强化研究工作。

## 参考文献 References

- [1] Hu W Q, Yu L M, Ma Z Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 806: 127
- [2] Zhang Fali(种法力), Chen Junling(陈俊凌), Zheng Xuebin(郑学斌) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 645
- [3] Liu N, Dong Z, Ma Z Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 774: 122
- [4] Chen Wenlian(陈文练), Yang Yihang(杨益航), Chen Xiaohong(陈晓红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3922
- [5] Lee K H, Cha S I, Ryu H J et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 434–435: 433
- [6] Bao Hongwei(包宏伟), Li Yan(李燕), Ma Fei(马飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1100
- [7] 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
- [8] Wang C J, Huang H, Wei S Z et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 835: 142678
- [9] Daryanavard M, Ataei A, Rafiee E et al. *Inorganic Chemistry Communications*[J], 2020, 122: 108274
- [10] Ogorodnikova O V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 390–391: 651
- [11] Ren C, Fang Z Z, Koopman M et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 75: 170
- [12] Bonk S, Reiser J, Hoffmann J et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 60: 92
- [13] Bonk S, Hoffmann J, Hoffmann A et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 70: 124
- [14] Wei Q, Kecske L J, Ramesh K T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 578: 394
- [15] Xie X F, Xie Z M, Liu R et al. *Acta Materialia*[J], 2022, 228: 117765
- [16] Fan F, Lian Y Y, Wang J B et al. *Crystals*[J], 2022, 12(8): 1047
- [17] He C, Feng F, Wang J et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 107: 105883
- [18] Kumar M, Gurao N P, Upadhyaya A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 105: 105849
- [19] Nemoto Y, Hasegawa A, Satou M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283: 1144
- [20] Gao H P, Zee R H. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2001, 20(10): 885
- [21] Wurster S, Baluc N, Battabyal M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1–3): S181
- [22] Li H, Wurster S, Motz C et al. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(2): 748
- [23] Norajitra P, Boccaccini L V, Diegale E et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329–333: 1594
- [24] Setyawan W, Kurtz R J. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 558
- [25] Golubeva A V, Mayer M, Roth J et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 363–365: 893
- [26] Pintsuk G, Uytdenhouwen I. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(6): 661
- [27] Tang H G, Ma X F, Zhao W et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 347(1): 228
- [28] Lemahieu N, Linke J, Pintsuk G et al. *Physica Scripta*[J], 2014, T159: 014035
- [29] Godibadze B, Dgebuadze A, Chagelishvili E et al. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2018, 987: 012027
- [30] Veleva L, Schaeublin R, Battabyal M et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 210
- [31] Dai W, Liang S H, Yang Q et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(7): 2626
- [32] Xue H X, Cai X C, Sun B R et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 114: 16

- [33] Liu K, Gu D D, Guo M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 829: 142177
- [34] Trembulowicz A, Jurczyszyn L, Szczudlo Z et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 554: 246
- [35] Ozherelyev V V, Bocharov A I, Bondarev A V et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 48: 141
- [36] Jiang D Y, Wang T, Huang X H et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2018, 137: 295
- [37] Shang C, Ren T F, Zhang Q M et al. *Materials & Design*[J], 2022, 216: 110564
- [38] Zhao K X, Zhang Z R, Li S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 920: 165928
- [39] Wang W J, Tan X Y, Yang S P et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 108: 105939
- [40] Yakovlev E, Pesterev E, Solovyov A et al. *Vacuum*[J], 2024, 221: 112875
- [41] Arshad K, Zhao M Y, Yuan Y et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 96
- [42] Cui H J, Liu N, Luo L M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 903: 163899
- [43] Zhang H, Deng X C, Zhang G H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 871: 144909
- [44] Mao R P, Xiang D P. *Materials & Design*[J], 2023, 225: 111468
- [45] Ghaffari S A, Faghihi-Sami M A, Golestani-Fard F et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 180
- [46] Kurishita H, Amano Y, Kobayashi S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1453
- [47] Kurishita H, Arakawa H, Matsuo S et al. *Materials Transactions*[J], 2013, 54(4): 456
- [48] Kurishita H, Kobayashi S, Nakai K et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 377(1): 34
- [49] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 579
- [50] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H et al. *Physica Scripta*[J], 2014, T159: 014032
- [51] Ishijima Y, Kannari S, Kurishita H et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 473(1-2): 7
- [52] Lee D, Umer M A, Ryu H J et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 44: 49
- [53] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2970
- [54] Fan J L, Han Y, Li P F et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 717
- [55] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Han Yong(韩勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(6): 1695
- [56] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Zhang Man(章曼) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 335
- [57] Cheng X, Jing K, Xie Z M et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 107: 105912
- [58] Lang S T, Sun N B, Cao J H et al. *Materials*[J], 2021, 14(19): 5865
- [59] Lang S T, Yan Q Z, Sun N B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660: 184
- [60] Lang S T, Yan Q Z, Sun N S et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2017, 121: 366
- [61] Lang S T, Yan Q Z, Sun N B et al. *Journal of Metals*[J], 2017, 69(10): 1992
- [62] Miao S, Xie Z M, Zeng L F et al. *Nuclear Materials and Energy*[J], 2017, 13: 12
- [63] Miao S, Xie Z M, Zhang T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 671: 87
- [64] Miao S, Lin Y, Zhao Y Q et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 98: 105556
- [65] Xie Z M, Liu R, Miao S et al. *Plasma Science and Technology*[J], 2015, 17(12): 1066
- [66] Xie Z M, Zhang T, Liu R et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 51: 180
- [67] Xie Z M, Liu R, Miao S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 469: 209
- [68] Xie Z M, Liu R, Miao S et al. *Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 16014
- [69] Aguirre M V, Martín A, Pastor J Y et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 404(3): 203
- [70] Battabyal M, Schäublin R, Späth P et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): S225
- [71] Kim Y, Lee K H, Kim E P et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(5): 842
- [72] Richter A, Anwand W, Chen C L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 494: 294
- [73] Tan X Y, Luo L M, Chen H Y et al. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 12755
- [74] Fei Z G, Ye Z Z, Wang F Z et al. *Materials Letters*[J], 2003, 57(19): 2776

- [75] Vieider G, Merola M, Bonal J P *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1999, 46(2): 221
- [76] Battabyal M, Schäublin R, Späthig P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 538: 53
- [77] Zhang H, Li Z B, Deng X C *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(8): 2665
- [78] Liu R, Xie Z M, Fang Q F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 657: 73
- [79] Xie Z M, Liu R, Miao S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 464: 193
- [80] Zhao M Y, Zhou Z J, Zhong M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 470: 236
- [81] Wang Y N, Wang M, Sun H H *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 114: 106253
- [82] Ye J H, Xu L J, Zhao Y C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 578: 154318
- [83] Noto H, Hishinuma Y, Muroga T *et al.* *Nuclear Fusion*[J], 2021, 61(11): 116001
- [84] Wang C J, Zhang L Q, Wei S Z *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 149
- [85] Wang C J, Zhang L Q, Wei S Z *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 79
- [86] Wang C J, Dong X N, Wei S Z *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 108: 105945
- [87] Wang C, Zhang L, Wei S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 79: 79
- [88] Pan K M, Zhao Y, Wei S Z *et al.* *Materials Characterization*[J], 2018, 142: 245
- [89] Li Z, Chen Y B, Wei S Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 802: 118
- [90] Li Z, Xu L J, Wei S Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 694
- [91] Li Z, Chen Y B, Wei S Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 875: 160041

## Research Progress on Strength and Toughness of Tungsten Alloy

Cui Liya<sup>1,3</sup>, Wang Changji<sup>3,4</sup>, Zhao Ziwen<sup>1,3</sup>, Pan Kunming<sup>3,4</sup>, Zhao Longze<sup>4</sup>, Ren Yongpeng<sup>3,4</sup>, Cui Hailin<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

(2. Science and Technology on Transient Impact Laboratory, Beijing 102200, China)

(3. National Joint Engineering Research Center for Abrasion Control and Molding of Metal Materials, Luoyang 471003, China)

(4. Longmen Laboratory, Luoyang 471000, China)

**Abstract:** Tungsten and its alloys not only have the advantages of high melting point, high density and excellent resistance to plasma sputtering erosion, but also have excellent comprehensive mechanical properties in the high-temperature service environment, which are indispensable key materials for aerospace, weapons and equipment, nuclear engineering, etc. However, tungsten alloy faces the problem of large scale and uneven distribution of strengthening phase in the extreme high-temperature service environment, resulting in insufficient high-temperature strength and toughness. In order to solve the above problems, scholars have carried out research on the strength and toughness of tungsten alloy, and improved the mechanical properties of tungsten alloy by adjusting the material composition and microstructure. The structure control and toughening mechanism of tungsten alloy were discussed from three aspects: deformation strengthening, solution strengthening and dispersion strengthening, and the future development trend and unsolved problems of tungsten alloy were prospected.

**Key words:** tungsten alloy; mechanical property; deformation strengthening; solution strengthening; dispersion strengthening

Corresponding author: Wang Changji, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, P. R. China, E-mail: wchj\_1989@haust.edu.cn