



W/Si 复合材料的制备及抗激光冲击性能

陈泓谕¹, 罗来马^{1,2}, 林锦山¹, 咎祥^{1,2}, 朱晓勇^{1,2}, 吴玉程^{1,2}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. 安徽省有色金属材料与加工工程实验室, 合肥 230009)

摘要: 采用机械合金化和放电等离子体烧结(1700 °C, 44.1 MPa)的方法成功制备 W/Si 复合材料, 并通过 SEM、EDS、XRD 等分析手段以及显微硬度测试和激光热冲击试验对其组织结构、显微硬度及抗热冲击性能进行研究。结果表明: 烧结后试样随 Si 含量的增加依次生成 W_5Si_3 和 Si_2W 中间相, 该结果与 W-Si 二元相图完全吻合。激光冲击后试样表面呈现出 3 种不同形貌: 熔融区、影响区及未影响区(边缘区)。相较于其他试样, W/5%Si(质量分数)复合材料的晶粒小、硬度高, 具有较好的抗热冲击性能。

关键词: W/Si 复合材料; 放电等离子体烧结; 抗激光冲击性能

文章编号: 1004-0609(2017)-12-2511-07

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

受控热核聚变能是人类的终极理想清洁能源, 几乎不会带来放射性污染等环境问题, 其燃料氘和氚大量存在于海水之中, 取之不尽用之不竭, 被认为是可有效解决人类未来能源需求的主要途径, 其原理是利用 D 和 T 在发生核聚变反应时产生 He 和中子, 并释放大量的能量^[1]。要实现对这种能源的使用, 对材料提出很高的要求。核聚变等离子体在放电过程中, 高热负荷、高离子通量和中子负载使得面对等离子体第一壁材料 PFMs(Plasma facing materials) 表面溅射、起皮、开裂、甚至熔化, 最终导致材料失效、等离子体放电终止, 因此选择合适的 PFMs 是关系到核聚变等离子体放电时间的关键问题, 目前世界上已有的材料中还没有任何一种能胜任第一壁的工作要求^[2]。钨(W)以其高熔点、高导热、低溅射, 不与氢发生化学反应及氢滞留极低等特性被视为是最有前景的面向等离子体候选材料之一^[3-4]。然而在恶劣的工作环境下, 钨作为面对等离子体材料(PFMs)存在一系列的脆性问题, 包括低的韧脆转变温度(DBTT)的室温脆性、低的再结晶温度(RCT)的再结晶脆性、辐照引起的辐照脆性, 限制了其在聚变堆中的应用^[5-6]。

目前, 有研究通过添加 Ti、Zr 和 Ta 等元素改变材料的成分形成韧性相来改善钨基材料的室温脆性; 也有用机械球磨和湿化学法的方法添加第二相碳化物(TiC 和 ZrC 等)和氧化物(La_2O_3 、 Y_2O_3 和 Sc_2O_3 等)来

改变材料的组织结构来改善材料的高温脆性和辐照脆性^[7-10]。第二相颗粒阻碍晶界滑移稳定显微组织, 阻碍再结晶和晶粒长大, 从而提高材料高温性能和抗蠕变强度。当装置内能量沿磁力线传出时, 会与局部材料表面接触, 使得温度快速升高, 造成材料的腐蚀与损伤, 并且产生大量杂质。为了有效地将这些杂质排出装置, 偏滤器便应运而生^[11-12]。除此之外, 偏滤器材料在承受 5~20 MW/m² 稳态高温热载荷的同时, 还需要承受瞬态高温热载荷, 包括边界局域模(ELMs, 约 1 MJ/m², 约 0.5 ms)以及设备中断(数个 10 MJ/m², 数个 ms)。强热负荷载 PFMs 表层会产生陡峭的温度梯度场^[13], 在这种情况下, 高温梯度和热应力会导致材料表面熔融、再结晶、晶粒长大和裂纹的产生^[14-17]。因此, 研究一种高温热稳定性以及抗辐照性能优良的钨基材料迫在眉睫。激光、电子束等高能束焊接加热具有升温速度快、热集中性与瞬时性强等特点, 能对材料造成热冲击, 本文作者着重于采用激光电子束冲击模拟核聚变过程中高热负荷对第一壁材料表面的冲击损伤影响, 进而研究材料的抗激光冲击性能。

此外, 为保证偏滤器表面的材料不会出现过高温, 产生大量杂质进入等离子体, 需要有效率很高的主动冷却循环系统。当偏滤器的冷却装置失效时, 第一壁材料的温度会升至 1450 K, W 能轻易地与氧(O)反应生成氧化钨(WO_3)并挥发。硅(Si)在高温下能有效

基金项目: 国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(2014GB121001B); 国家自然科学基金面上项目(51474083)

收稿日期: 2016-08-15; **修订日期:** 2016-12-28

通信作者: 罗来马, 副教授, 博士; 电话: 0551-62901012; E-mail: luolaima@126.com

地与氧反应: $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$, 在一定程度上对材料起到保护作用或有保护效果^[18-21]。目前为止, 国内外科研工作者对 W/Si 复合材料的制备及性能研究甚少。结合 W-Si 二元相图, 本研究采用机械合金化球磨结合放电等离子烧结(SPS)的方法制备出不同 Si 含量(5%、15%及 30%(质量分数))的 W/Si 复合材料, 并在此基础上研究了材料的组织结构以及抗激光冲击等性能, 旨在探究 W/Si 复合材料的高温稳定性。

1 实验

1.1 制备工艺

试验所用的原始粉末为商业钨粉(WO12, 平均粒径 $1.2 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.9\%$)和 Si 粉(纯度 $\geq 99\%$)。采用机械合金化球磨(湿磨)的方式制备 Si 含量依次为 0、5%、15%及 30%(质量分数)的复合粉末。WC 球磨罐, 球磨时间 20 h, 球料比 15:1, 转速 400 r/min。随后, 通过放电等离子烧结工艺(见图 1)烧结制备 W/Si 复合材料。烧结过程中升温降温速度均为 $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 复合粉末分别在 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 和 3 min。压强于 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大的 44 MPa。

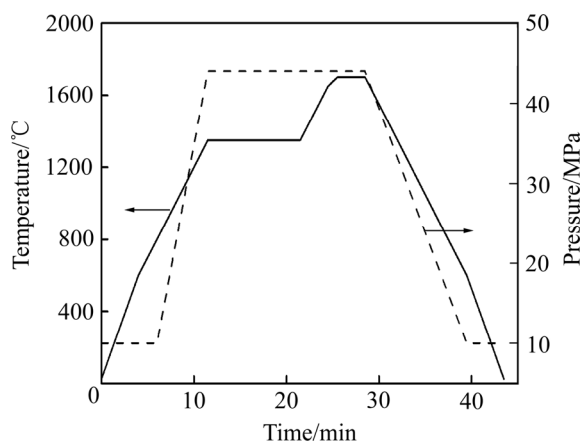


图 1 W/Si 复合材料烧结工艺图

Fig. 1 Temperature and pressure variation curves of SPS process for W/Si composites

1.2 性能测试与结构分析

烧结而成样品经切割、粗磨、细磨、抛光后加工成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的样品。采用维氏显微硬度计测试材料的显微硬度, 载荷为 2.94 N, 保持时间 15 s。采用 SEM 对粉末和试样的表面及断口进行显微分析, 利用 EDS 分析了第二相的成分。采用 XRD 对高能球磨后的 W/Si 粉体和烧结后的样品进行物相分析。利

用高能激光束模拟热冲击对烧结试样进行了单次瞬态高温热载荷试验, 并对冲击后的试样表面形貌进行了对比研究。实验过程中采用氩气气氛保护, 激光束频率为 5 Hz, 电流大小 60 A, 脉宽 0.5 ms, 对应载荷 $8.49 \text{ MW}/\text{m}^2$, 激光束移动速度为 $100 \text{ mm}/\text{min}$ 。

2 分析与讨论

2.1 W/Si 复合粉体及烧结后块体微观组织形貌

图 2 所示为原始及不同成分粉末的 SEM 像。由图 2 可知, 球磨过程中, 粉末除分布均匀外在一定程度上得到了细化。随着 Si 含量的增加, SEM 像清晰度逐渐降低, 这与 Si 的导电性(较 W 导电性差)有关。除此之外, 随着 Si 含量增加, 球磨过程中粉末出现团聚现象, Si 含量为 30% 时最为明显。球磨过程中, 大量的碰撞现象发生在球与粉末之间, 产生新生原子面, 层状结构不断细化, 粉末在碰撞作用下发生严重的塑性变形, 从而得到细化, 较高的表面能促使粉末之间产生团聚。

此外, 研究还比较了烧结前后球磨粉末与烧结块体的物相变化。由图 3(a)可知, W/5%Si 复合粉末由于 Si 含量较少未出现 Si 峰, 随着 Si 含量的增加, 复合粉末 XRD 谱中出现 Si 峰。烧结后块体中依次出现 W_5Si_3 和 Si_2W 相(见图 3(b))。XRD 分析结果与 W-Si 二元相图完全吻合。

2.2 W/Si 复合材料断口及硬度

图 4 所示为 W/Si 复合材料常温下断口形貌及对应 EDS 谱。由图 4 可知, 虽然 SPS 烧结有利于提高材料致密度, 烧结后试样依旧存在少量空隙。复合材料的断裂方式主要为沿晶断裂。同时, 图 4(a)中纯 W 试样断口还呈现出河流状解理断口。随着 Si 含量增加, 生成的第二相(W_5Si_3 和 Si_2W)均匀分布于材料晶界处。根据 EDS 能谱能够定性的分析第二相中元素含量, 对比 W/5%Si、W/15%Si、W/30%Si 断口中第二相对应 EDS 谱(依次对应图 4(e)、(f)、(g)), 结果与上述 XRD 谱结论吻合。相较于其余成分含量的试样, W/5%Si 复合材料的断口较为平滑, 且晶粒较细小。仔细观察图 4(d)中插图发现, 个别第二相内部存在细小的颗粒。根据图 4(h)谱可以推断出是过量的 Si。

除断口形貌之外, 本研究还测试了不同试样的显微硬度。由图 5 可知, 纯 W、W/5%Si、W/15%Si 及 W/30%Si 复合材料维氏硬度依次为 420.85、1946.8、945.0 和 897.5HV。W/5%Si 复合材料由于晶粒小,

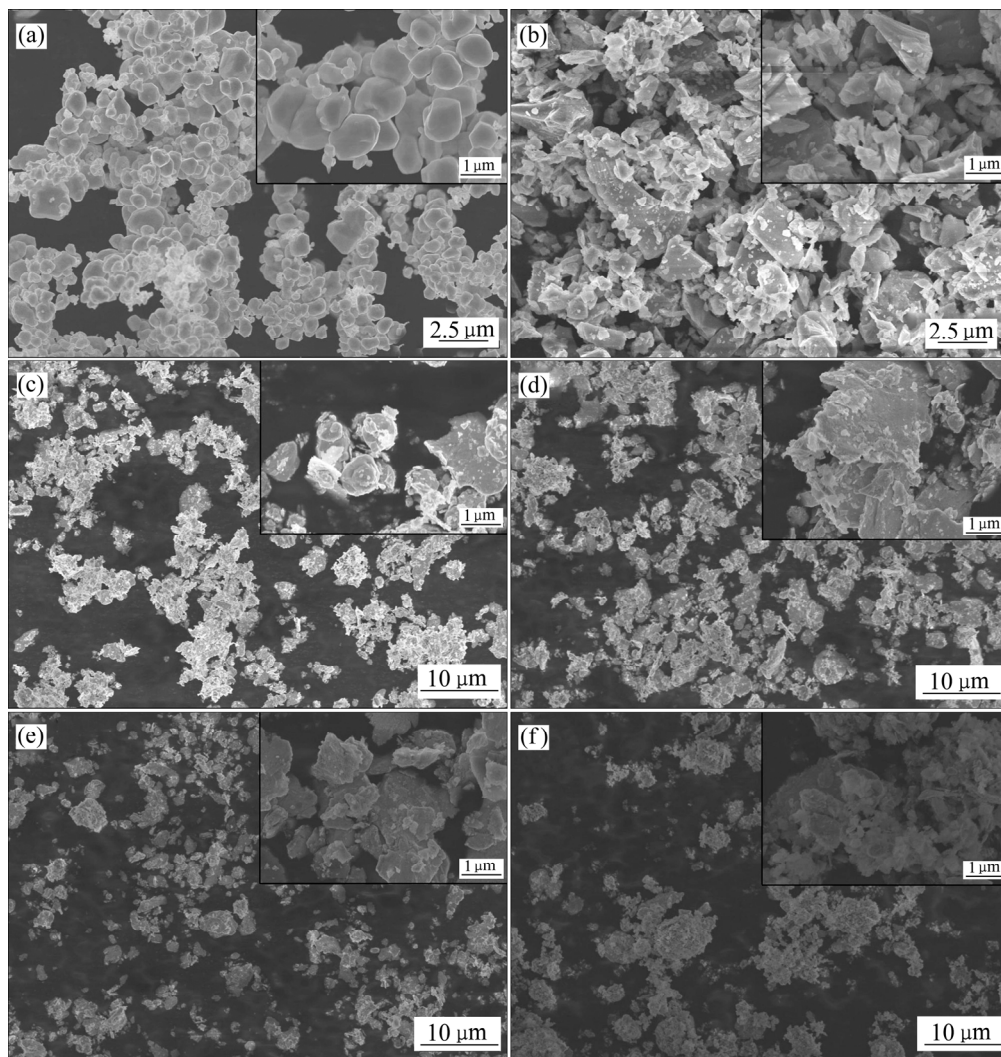


图 2 不同粉末 SEM 像

Fig. 2 SEM images of different powders: (a) Original W powder; (b) Original Si powder; (c) W powder after ball-milling; (d) W/5%Si powder; (e) W/15%Si powder; (f) W/30%Si powder

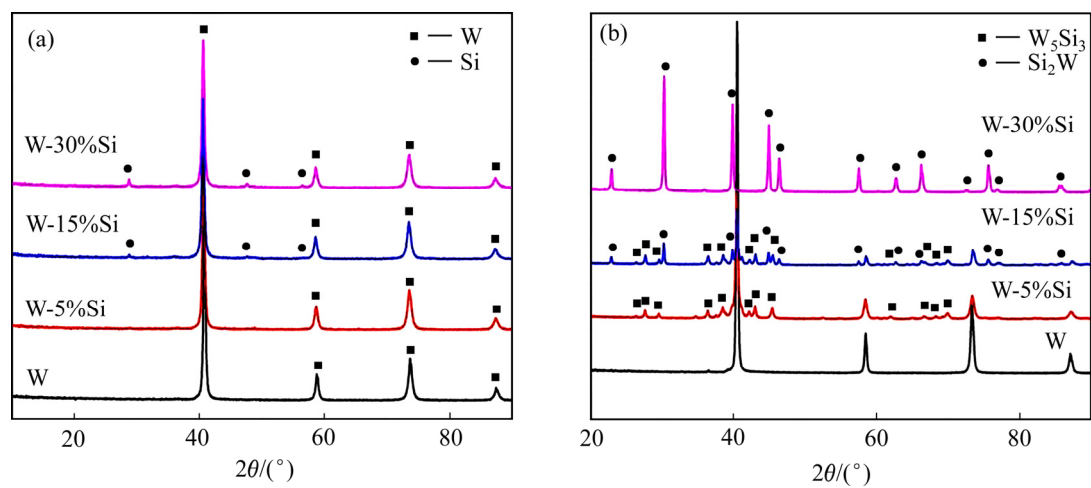


图 3 烧结前后试样 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of as-prepared powders(a) and SPS-sintered samples(b)

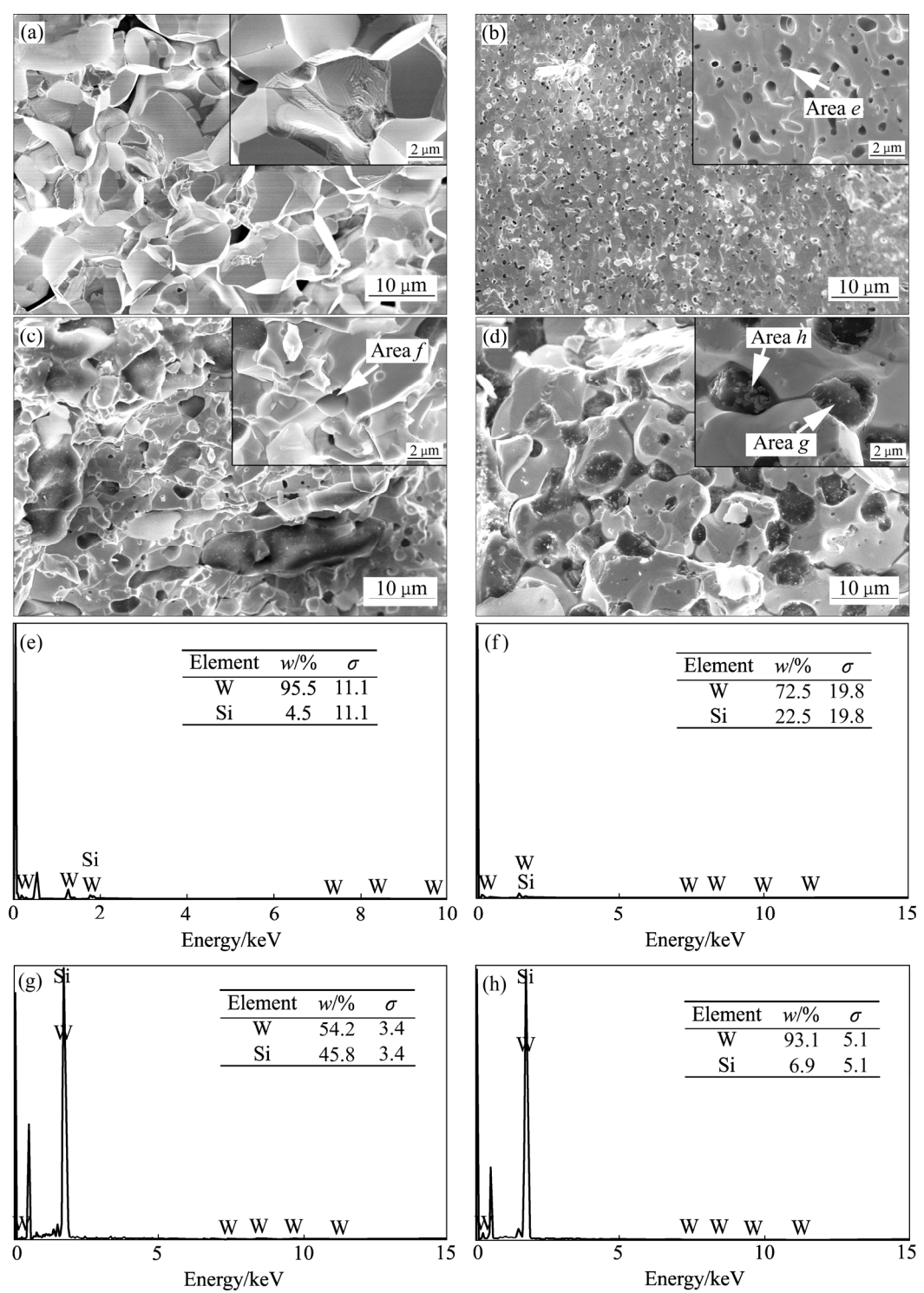


图4 纯W、W/5%Si、W/15%Si、W/30%Si复合材料SEM像及对应EDS谱
Fig. 4 SEM images((a)–(d)) and EDS spectra((e)–(h)) of fracture surface: (a) Pure W; (b) W/5%Si; (c) W/15%Si; (d) W/30%Si; (e) Area e; (f) Area f; (g) Area g; (h) Area h

晶界密度大，晶界更曲折，当受到外力时塑性变形可分散在更多的晶粒间进行，塑性变形较均匀，应力集中较小，且位错运动中受到的阻碍大，因而其硬度最大。随着Si含量增加，晶粒变大，显微硬度降低。

2.3 W/Si 复合材料抗激光冲击性能分析

激光热冲击过程中，热量传播速度有限，冲击瞬间热量只能传播到一个有限的区域内，因此，存在热量传播到和未传播到的明显的界线。在快速瞬态传热

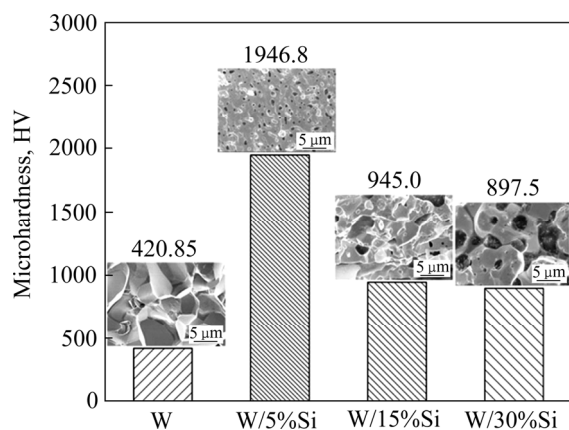


图 5 W/Si 复合材料显微硬度图

Fig. 5 Vickers microhardness of W/Si samples before laser irradiation

过程中, 热扰动引发的热应力是在非常短促的时间内产生的, 带有冲击的特性。通过比较纯 W、W/5%Si、W/15%Si、W/30%Si 复合材料表面形貌发现, 激光热冲击后的材料表面可分为熔融区、影响区及未影响区(边缘区)。W/15%Si 及 W/30%Si 复合材料损伤情况较为明显。除 W/15%Si 复合材料之外, 其余均有明显裂纹产生。由于第二相的熔点和热导率均比钨低, 在瞬态热负载情况下, 它们会优先熔融并从材料表面喷溅出去, 产生所谓“烧蚀”现象, 在材料表面留下蚀坑(见图 6(f)黄圈)。瞬态热负荷加载过程中快速升、降温产生的热应力是形成裂纹的主要原因。由于基体中原有孔洞和第二相与基体脱胶的影响, 微裂纹产生。分析图 6(e)可知, 裂纹扩展的路径有 3 种情况: 裂纹直接穿过已断裂的粒子或孔洞、穿过基体和粒子的界面、

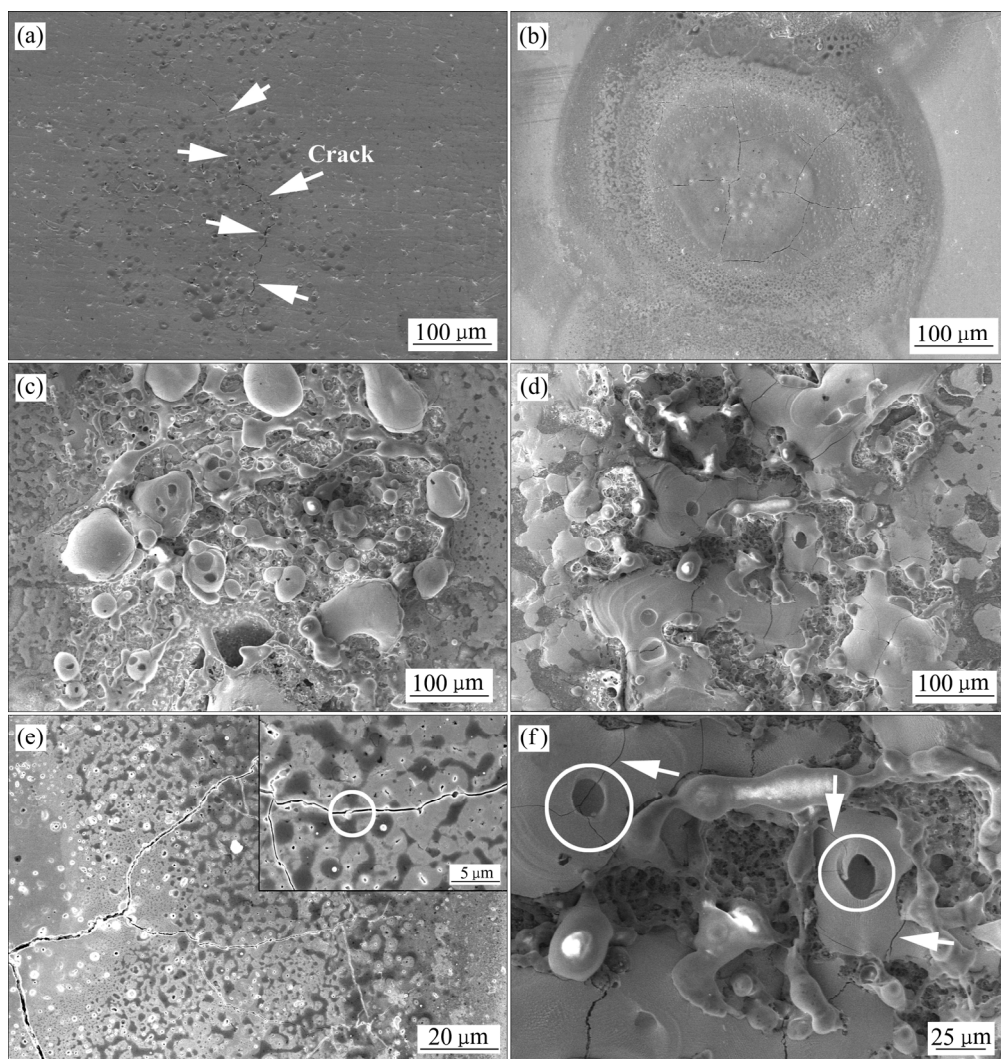


图 6 激光热冲击后材料表面形貌 SEM 像

Fig. 6 SEM images of irradiated surface: (a) Pure W; (b) W/5%Si; (c) W/15%Si; (d) W/30%Si samples; (e) Affected area of W/5%Si samples; (f) Melting region of W/30%Si samples

直接穿过基体^[22-24]。通过两种不同方式可避免裂纹产生从而获得抗热冲击性能良好的材料,即提高材料强度亦或是提高材料韧性。高强度高硬度材料能抑制过程中裂纹的产生,而高韧性材料能在热冲击过程中发生塑性变形,释放热应力从而减缓裂纹产生^[17]。相比 W/15%Si 及 W/30%Si, W/5%Si 复合材料具有较高的硬度具有较好的抗热冲击性能,但相较于纯 W 还有待提高。

3 结论

1) 烧结后随 Si 含量的增加依次生成了 W₅Si₃ 和 Si₂W 中间相; W/5%Si 复合材料晶粒细小硬度最高达到 1946.8HV。

2) 材料表面经激光热冲击形成熔融区、影响区及未影响区(边缘区); W/5%Si 复合材料抗热冲击性能优于其他两种组份材料。

REFERENCES

- [1] 朱玲旭, 燕青芝, 郎少庭, 徐磊, 葛昌纯. 钨基面向等离子体材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3522-3528.
ZHU Ling-xu, YAN Qing-zhi, LANG Shao-ting, XU Lei, GE Chang-chun. Research progress of tungsten-base materials as plasma facing materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3522-3528.
- [2] 于福文, 吴玉程, 陈俊凌, 陈勇, 种法力. 纳米 TiC 颗粒弥散增强超细晶钨基复合材料的组织结构与力学性能[J]. 功能材料, 2008, 39(1): 139-142.
YU Fu-wen, WU Yu-cheng, CHEN Jun-ling, CHEN Yong, CHONG Fa-li. Microstructures and mechanical properties of nano-TiCp dispersion strengthened ultra-fine grained W matrix composite[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(1): 139-142.
- [3] ZHANG S W, WEN Y, ZHANG H J. Low temperature preparation of tungsten nanoparticles from molten salt[J]. Powder Technology, 2014, 253: 464-466.
- [4] 丁孝禹, 罗来马, 黄丽枚, 罗广南, 李萍, 朱晓勇, 吴玉程. 湿化学法制备 W-TiC 复合粉体及其SPS烧结行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2594-2600.
DING Xiao-yu, LUO Lai-ma, HUANG Li-mei, LUO Guang-nan, LI Ping, ZHU Xiao-yong, WU Yu-cheng. Synthesis of W-TiC composite powders by wet chemical process and its sintering behavior by SPS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2594-2600.
- [5] EI-ATWANI O, HINKS J A, GREAVES G, GONDERMAN S, QIU T, EFE M, ALLAIN J P. In-situ TEM observation of the response of ultrafine- and nanocrystalline-grained tungsten to extreme irradiation environments[J]. Scientific Reports, 2014, 4(17): 4716.
- [6] 张俊, 朱晓勇, 罗来马, 罗广南, 程继贵, 吴玉程. 面向等离子体 ODS-W 复合材料的制备工艺[J]. 核聚变与等离子体物理, 2014, 34(4): 348-354.
ZHANG Jun, ZHU Xiao-yong, LUO Lai-ma, LUO Guang-nan, CHENG Ji-gui, WU Yu-cheng. Preparation technology of plasma facing ODS-W composites[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2014, 34(4): 348-354.
- [7] CHEN C L, ZENG Y. Influence of Ti content on synthesis and characteristics of W-Ti ODS alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 469: 1-8.
- [8] LIU Y, WANG G, WANG J, KANG Z. Mobilities and diffusivities for bcc Nb-W, Nb-Ta, Zr-Mo and Zr-Hf alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 555: 381-389.
- [9] 宋桂明, 杨跃平, 王玉山, 周玉, 雷廷权. TiC 颗粒增强钨基复合材料的组织结构与力学性能[J]. 有色金属, 2000, 52(1): 78-82.
SONG Gui-ming, YANG Yue-ping, WANG Yu-jing, ZHOU Yu, LEI Ting-quan. Microstructures and properties of TiC particle-reinforced tungsten matrix composite[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(1): 78-82.
- [10] MABUCHI M, OKAMOTO K, SAITO N, NAKANISHI M, YAMADA Y, ASAHINA T, IGARASHI T. Tensile properties at elevated temperature of W-1% La₂O₃[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 214(1/2): 174-176.
- [11] 谢韩, 宋云涛, 姚达毛. EAST 超导托卡马克偏滤器水冷结构设计[J]. 核聚变与等离子体物理, 2009, 29(4): 331-334.
XIE Han, SONG Yun-tao, YAO Da-mao. Design of divertor cooling structure for EAST superconducting tokamak[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2009, 29(4): 331-334.
- [12] 郭双全, 冯云彪, 燕青芝, 黎健. 偏滤器中钨与异种材料的连接技术研究进展[J]. 焊接技术, 2010, 39(9): 3-6.
GUO Shuang-quan, FENG Yun-biao, YAN Qing-zhi, LI Jian. Development of jointing technologies on tungsten with dissimilar materials for divertor[J]. Welding Technology, 2010, 39(9): 3-6.
- [13] 罗来马, 施静, 咎祥, 李萍, 罗广南, 陈俊凌, 吴玉程. 掺杂合金元素面向等离子体钨基材料的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1899-1911.
LUO Lai-ma, SHI Jing, ZAN Xiang, LI Ping, LUO Guang-nan, CHEN Jun-ling, WU Yu-cheng. Current status and development trend on alloying elements-doped plasma-facing tungsten-based materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1899-1911.
- [14] ZHAO M Y, ZHOU Z J, ZHONG M, TAN J, LIAN Y Y, LIU X. Thermal shock behavior of fine grained W-Y₂O₃ materials fabricated via two different manufacturing technologies[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 470: 236-243.

- [15] HIRA T, PINTSUK G, LINKE J, BATILLIOT M. Cracking failure study of ITER-reference tungsten grade under single pulse thermal shock loads at elevated temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 390/391: 751–754.
- [16] PINTSUK G, KUHNLEIN W, LINKE J, RODIG M. Investigation of tungsten and beryllium behavior under short transient events[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2007, 82: 1720–1729.
- [17] XIE Z M, LIU R, MIAO S, YANG X D, ZHANG T, FANG Q F, WANG X P, LIU C S, LIAN Y Y, LIU X, LUO G N. High thermal shock resistance of the hot rolled and swaged bulk W-ZrC alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 469: 209–216.
- [18] CALVO A, ORDAS N, ITURRIZA I, PASTOR J Y, TEJADO E, PALACIOS T, GARCIA-ROSALES C. Manufacturing of self-passivating tungsten based alloys by different powder metallurgical routes[J]. *Physica Scripta*, 2016, 2016(T167): 014041.
- [19] KOCH F, KOPPL S, BOLT H. Self-passivating W-based alloys as plasma-facing material[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386(5): 572–574.
- [20] KOCH F, BOLT H. Self passivating W-based alloys as plasma facing material for nuclear fusion[J]. *Physica Scripta*, 2007, 2007(T128): 100–105.
- [21] KOCH F, BRINKMANN J, LINDIG S, MISHRA T P, LINSMEIER C. Oxidation behaviour of silicon-free tungsten alloys for use as the first wall material[J]. *Physica Scripta*, 2011, 2011(T145): 014019.
- [22] ROEDIG M, KUPRIYANOV I, LINKE J, LIU X, WANG Z. Simulation of transient heat loads on high heat flux materials and components[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 417(1/3): 761–764.
- [23] SUSLOVA A, EL-ATWANI O, SAGAPURAM D, HARILAL S S, HASSANEIN A. Corrigendum: Recrystallization and grain growth induced by ELMS-like transient heat loads in deformed tungsten samples[J]. *Scientific Reports*, 2014, 5(4): 8950.
- [24] 龙士国, 周益春, 段祝平. 激光热-耦合作用引起颗粒增强金属基复合材料的损伤与断裂[J]. *固体力学学报*, 2000, 21(3): 277–281.
- LONG Shi-guo, ZHOU Yi-chun, DUAN Zhu-ping. The damage and failure of particle reinforced metal matrix composite induced by the coupled loads of laser beam-thermal shock and mechanical loading[J]. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2000, 21(3): 277–281.

Preparation and laser shock resistance of W/Si composites

CHEN Hong-yu¹, LUO Lai-ma^{1,2}, LIN Jin-shan¹, ZAN Xiang^{1,2}, ZHU Xiao-yong^{1,2}, WU Yu-cheng^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Laboratories of Nonferrous Metal Material and Processing Engineering of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: W/Si composites were produced through powder metallurgy and subsequent spark plasma sintering (SPS) at 1700 °C and 44.1 MPa. SEM, EDS, XRD analysis, microhardness and laser thermal shock tests were used to characterize these microstructure and properties of W/Si composites. The results show that W₅Si₃ and Si₂W phases generate in sequence with the increase of Si element, which corresponds well with the binary phase diagram of W-Si. The laser irradiated surfaces are roughly divided into three parts: the melting region (the center), unaffected region (the edges), and the affected area (between the two regions). Comparing with different samples, W/5%Si (mass fraction) samples seem to possess the relatively better thermal shock resistance due to the smaller grain size and higher microhardness.

Key words: W/Si composite; spark plasma sintering; laser shock resistance

Foundation item: Project(2014GB121001B) supported by the National Magnetic Confinement Fusion Program; Project(51474083) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-08-15; **Accepted date:** 2016-12-28

Corresponding author: LUO Lai-ma; Tel: +86-551-62901012; E-mail: luolaima@126.com

(编辑 王 超)