



X 含量对 W-X 合金微观组织与性能的影响

刘文扬, 黄宇峰, 蔡青山, 段欣昀, 张 勇, 刘文胜, 马运柱

(中南大学 轻质高强结构材料国家级重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以高纯钨粉和高纯 X 粉为原料, 通过放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了不同 X 含量的 W-X 合金材料, 并结合 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜等分析手段, 研究 X 含量对 W-X 合金材料微观组织及强韧性的影响。结果表明: W-X 合金材料的主要相组成为 W-X 固溶体和 X 的氧化产物 X_2O_5 ; X 元素的加入改变了纯钨的变形机制, 在螺位错的基础上, 出现了刃位错; 随着 X 含量的增加, X 固溶到钨晶粒中的比例逐渐增大, 晶粒尺寸发生长大; 随着 X 含量的增加, W-X 合金材料的相对密度先增加后趋于稳定, 压缩强度呈现先增大后减小的规律; 当 X 含量为 30%(质量分数)时, W-X 合金呈现最佳性能, 压缩强度达 2044 MPa, 压缩应变达 24%。

关键词: 高强; 高韧; 钨; 固溶体; 放电等离子烧结

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1707-10

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

引文格式: 刘文扬, 黄宇峰, 蔡青山, 等. X 含量对 W-X 合金微观组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1707–1716. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36705

LIU Wen-yang, HUANG Yu-feng, CAI Qing-shan, et al. Effect of X content on microstructure and properties of W-X alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1707–1716. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36705

金属钨因其高熔点(3410 °C)、高密度(19.3 g/cm³)、高强度、高硬度、良好的导热性及低热膨胀系数等优异特性, 广泛应用于航空航天、军工、先进制造业等领域^[1-3]。然而, 由于钨的体心立方晶体结构(BCC)和少的滑移系统, 室温下钨的塑性变形主要依赖于非平面的 1/2 {111} 螺位错, 而长直的螺位错可动性极差, 同时, 钨的韧脆转变温度较高, 因此, 钨具有本征脆性。此外, 钨再结晶温度(1000~1200 °C)比较低, 钨晶粒在较低的温度下容易发生再结晶长大, 因此钨具有再结晶脆性, 极大地限制了钨在极端环境(高温高载荷)的应用^[4-6]。

钨主要的断裂面是(100)晶面, 而钨的最密排面是(110)晶面, 出现这种原因是晶面(100)位错滑移到晶面(001)形成凿尖, 导致裂纹的萌生, 对位错起到钉扎作用, 形成不动位错^[7-8]。在实际的材料压缩

或拉伸断裂中, 金属钨的断裂是典型的脆性断裂, 裂纹扩展非常迅速, 形成典型的穿晶解理断裂形貌。总而言之, 钨存在韧性不足的缺点。

针对钨的脆性问题, 国内外开展了一定的研究工作。有学者通过添加铋到纯钨中, 起到有效的强韧化作用, 在一些领域已经有所应用, 但是铋和钨容易产生金属间化合物, 且铋的价格比较昂贵, 极大地限制了钨铋合金的应用领域^[9-11]。通过添加钾形成气泡强化钨效果不错, 主要是用来制备钨灯丝, 但是制备的钨丝属于一种多孔的材料, 且由于钾难以脱除, 导致钨内部存在残余的钾^[12-14]。高密度难熔金属 X 具有较好的延展性, 储量丰富。根据相图和计算模拟表明^[15-17], X 原子可以完全固溶到钨晶格中, 部分代替钨。体模量与剪切模量的比值(B/G)、泊松比、柯西压力和材料的韧性呈正相关

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51931012)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-05-10

通信作者: 刘文胜, 教授, 博士; 电话: 0731-88877998; E-mail: liuwensheng@csu.edu.cn

马运柱, 教授, 博士; 电话: 0731-88877825; E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

关系,相比于纯钨,X元素的固溶使得W-X合金的这些值都增大。这也就意味着添加X元素可能改善纯钨的脆性。然而,相关实验的研究鲜有报道。

本文作者针对纯钨本征脆性问题,通过添加一种高密度的X元素,使其完全固溶到纯钨中,置换部分钨原子,以期提高纯钨的韧性,进而提升钨的综合性能。通过将混合均匀的W-X粉末冷压成型,再通过放电等离子烧结技术(SPS)对W-X压坯进行烧结,制备高强韧W-X合金材料,重点研究了不同成分和烧结工艺对W-X合金材料的固溶特性以及其强韧性的影响规律。

1 实验

实验所采用的原材料为:高纯W粉末(粒径3~5 μm ,纯度99.95%),由厦门虹鹭钨钼工业有限公司提供;高纯X粉末(粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$,纯度99.99%)是由长沙天久有限公司提供。按设计的成分配比称量原料倒入混料罐中,通入氩气保护气体,在立体式混料机上进行混料,转速12 r/min,球料比为1:1,球磨时间9 h。W-X混料后的粉末形貌如图1所示,可见W和X的颗粒分布均匀。将W-X混合粉末冷压成型为W-X预制块,然后在LABOX-325R型放电等离子烧结炉中进行烧结,随炉冷却,其SPS工艺参数如表1所示。

采用“排水法”(GB/T 1423—1996)测量试样密度;采用美国Instron3369型电子万能试验机测试材料压缩强度,加载速率为1 mm/min;采用Advance D型X射线衍射仪对试样进行物相分析;试样经过磨抛机粗磨、精磨、抛光后,使用 $V(\text{H}_2\text{O}_2)$: $V(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=3:1$ 腐蚀液进行腐蚀,腐蚀时间20 s,采用ZYJ-330型正置光学显微镜观察金相组织;采用日本JXA-8530F型场发射电子探针对材料的元素分布进行分析;采用美国FEI Quanta 250 FEG型场发射扫描电子显微镜(SEM)和德国布鲁克能谱仪(EDS)对材料的微观结构和微区成分进行分析;采

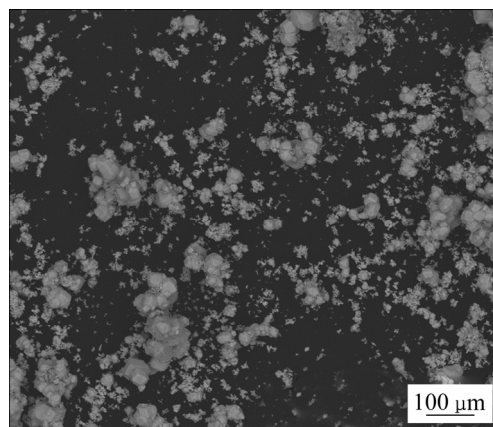


图1 W-X粉末经3D立式混料机混合后的形貌

Fig. 1 Morphology of W-X powder after being mixed by 3D vertical mixer

用美国的FEI公司的Helios NanoLab 600i型双束扫描电镜装载的聚焦离子束对试样进行切片、减薄,制备透射样品;采用美国的FEI公司的Tecnai G2 F20场发射透射电镜对材料的微观形貌、结构和组织进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同X含量对W-X合金微观组织的影响

采用放电等离子烧结技术制备不同X含量的W-X合金,其XRD谱如图2所示。由图2可看出,在不同X含量的样品中均未发现单质X的衍射峰,只有钨的衍射峰和衍射峰强度较低的 X_2O_5 峰,由此初步可以判断X固溶到钨中形成W-X固溶体以及O反应形成物相 X_2O_5 。与纯钨的标准衍射卡片对比可以发现,固溶的钨衍射峰峰宽变宽,衍射峰整体向左偏离。随着X含量的增加,W-X合金的衍射峰发生偏移,向低角度方向偏移,衍射峰有一定程度的宽化。X原子半径大于钨原子半径,当X原子代替了钨晶格中的钨,即实现了X的固溶,X原子的固溶使钨的晶格点阵常数变大,晶面间距

表1 W-X混合粉末的SPS工艺参数

Table 1 SPS process parameters of W-X mixture powder

Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Heating rate/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	Holding time/min	Pressure/MPa	Vacuum/Pa
2000	100	10	30	10

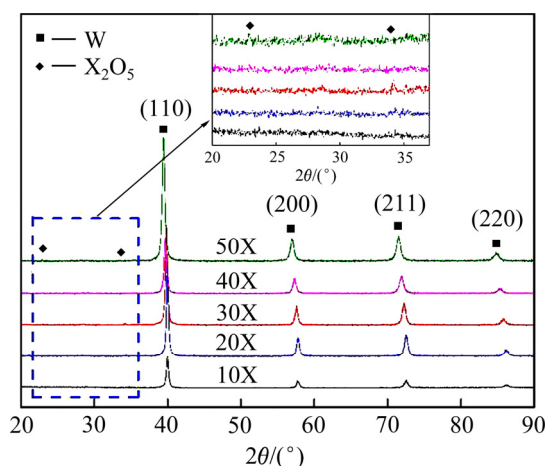


图 2 SPS 法制备的不同 X 含量下 W-X 合金的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of W-X alloys with different X content prepared by SPS

增大, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$, 当晶面间距增大时, θ 值相应的减小。所以, 随着 X 固溶含量的增加, W-X 合金晶面间距增大, 衍射角向低角度偏移。

图 3 所示为放电等离子烧结技术制备的不同 X 含量下 W-X 合金的 SEM 像。由图 3 可知, W-X 合金材料的晶粒主要以等轴状以及少量板条状的形貌组成。从粒径分布图(见插图)可以看出, W-X 合金晶粒尺寸主要集中在 5~10 μm , 随着 X 含量的增加, W-X 合金材料小尺寸的晶粒减少, 部分晶粒发生长大, 即粗大的晶粒增多。添加的 X 是熔点远低于钨的典型难熔金属元素, 在获得相同的激活能条件下, 即烧结温度相同时, X 原子更容易发生扩散和迁移, 导致在固态合金化过程中原子之间的扩散

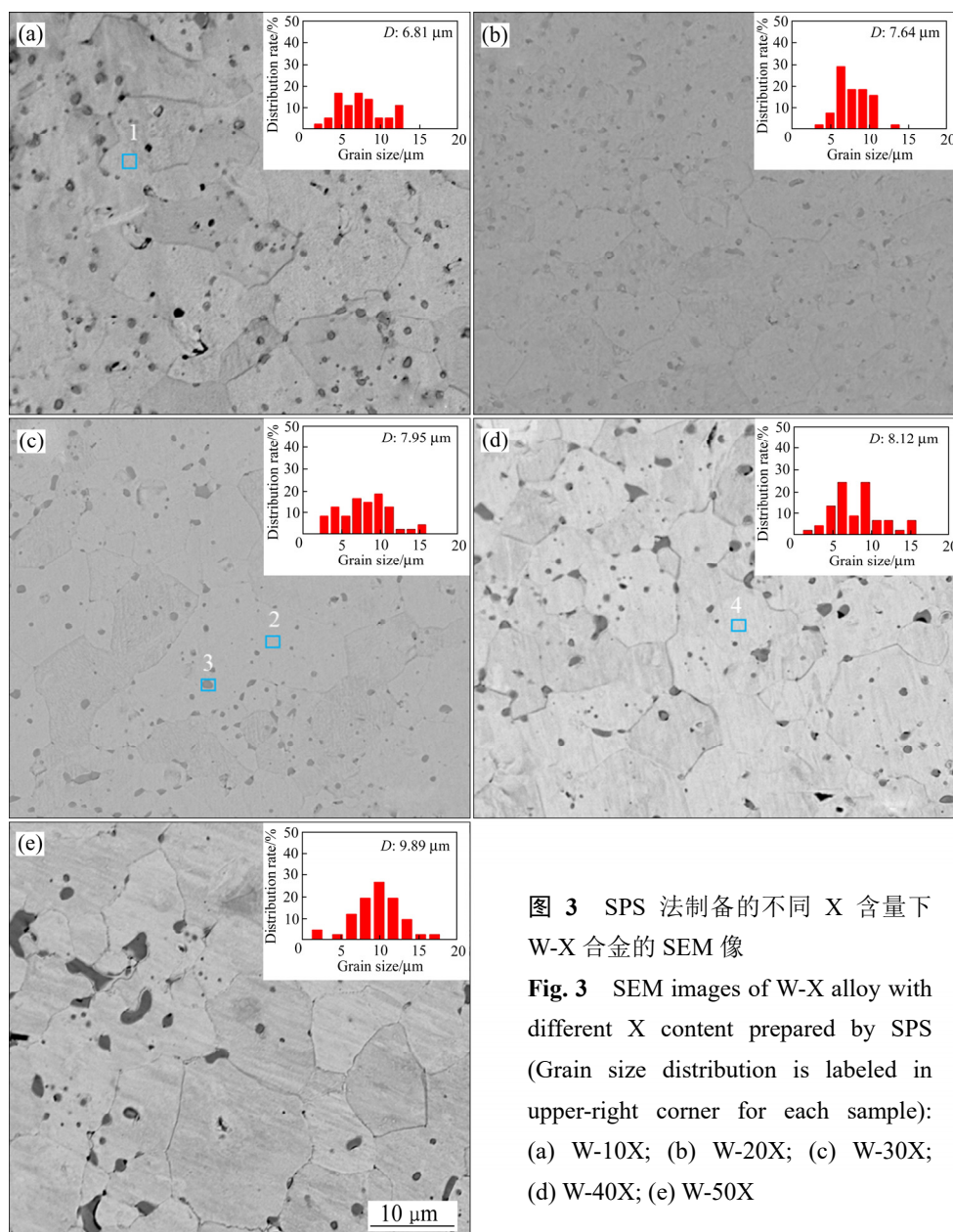


图 3 SPS 法制备的不同 X 含量下 W-X 合金的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of W-X alloy with different X content prepared by SPS (Grain size distribution is labeled in upper-right corner for each sample): (a) W-10X; (b) W-20X; (c) W-30X; (d) W-40X; (e) W-50X

增加。X 的导电性和导热性均高于钨，更多的 X 加入，意味着 W-X 在更短的时间能够实现材料的致密化；致密化完成后，晶粒的长大速率增大，导致更多的晶粒之间发生吞并长大。晶粒之间的界面处存在大量的黑色颗粒，少量的黑色颗粒分布在晶粒内部。添加的 X 是一种极容易氧化的元素，初步推测这种黑色的颗粒主要是 X 的氧化物。这种氧化物呈弥散均匀分布，颗粒尺寸主要为 1~7 μm ，少量颗粒为纳米级，颗粒与基体的结合界面较好。氧化物的形成主要是发生在烧结的过程中，这种原位生成的氧化颗粒与基体有较好的润湿性，部分颗粒形成在晶粒的内部。随着 X 含量的增大，W-X 合金形成大量的氧化物颗粒，导致氧化物发生严重的团聚长大。晶粒长大的过程中，一般由大晶粒吞并小晶粒，氧化物颗粒被晶粒吞并的可能性小，仅见少数的氧化物颗粒被吞并，分布在钨基固溶体晶粒内部，大部分的氧化物颗粒被逐步的排挤到晶界富集，形成大的氧化物颗粒，即在扫描电镜下呈现大尺寸的氧化物颗粒；尤其是 X 的含量达到 50%(质量分数)时，部分氧化物颗粒已经形成微米级颗粒，颗粒尺寸高达 7 μm ；部分区域氧化物颗粒较多，附近的晶粒长大被抑制，导致材料内部组织不均匀。从表 2 可以看出，基体是 W-X 合金。由于钨与 X 是完全互溶的元素，XRD 也没有检测其他 W-X 金属间化合物，

因此判断基体是 W-X 的固溶体。对 W-10X、W-30X、W-40X 基体进行点扫描分析，其中钨与 X 的摩尔分数比分别为 91.37:8.63、68.46:31.54 和 60.45:39.55 (见表 3)，与设计的成分基本吻合。X 主要是通过固溶的形式进入钨基体形成 W-X 固溶体。基体周围的黑色颗粒主要是 X 的氧化物，结合其 X 与 O 的摩尔分数比为 34.31:65.69，这与 X_2O_5 物相的摩尔比 2:5 相近，初步判断该相为 X_2O_5 颗粒。

图 4 所示为放电等离子烧结技术制备的 W-X 合金材料的电子探针面扫描图。图 4(a)所示为 W-10X 合金的 EPMA 图，图 4(b)所示为 W-30X 合金的 EPMA 图，图 4(c)所示为 W-50X 合金的 EPMA 图。不同 X 含量的 W-X 合金中元素具有相似的分布特征，钨元素主要分布在基体，部分 X 元素的分布特征与钨元素的分布特征一致，在颗粒区域未发

表 2 图 1 中各位置能谱分析结果

Table 2 EDS results of each position in Fig. 3

Position	Mole fraction/%		
	W	X	O
1	91.37	8.63	—
2	68.46	31.54	—
3	—	34.31	65.69
4	60.45	39.55	—

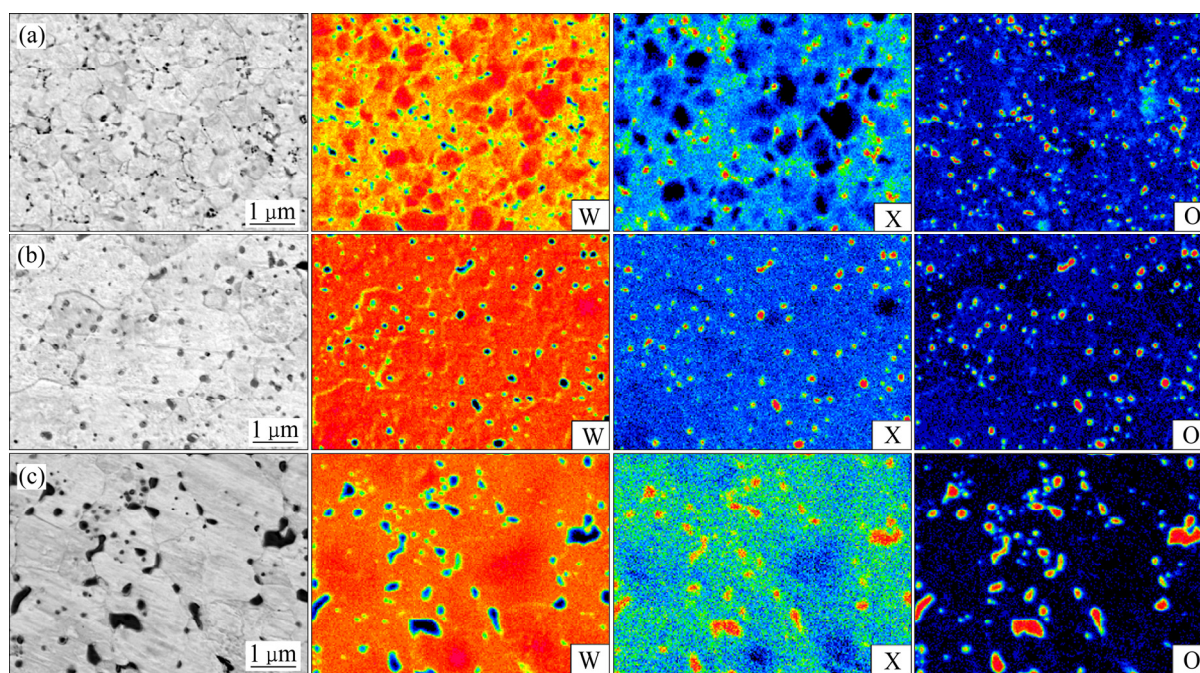


图 4 SPS 法制备的 W-X 合金的电子探针面扫描图

Fig. 4 Electron microprobe surface scanning images of W-X alloy prepared by SPS: (a) W-10X; (b) W-30X; (c) W-50X

现钨的富集。另外, 还存在部分 X 元素主要分布在氧化物颗粒区域, 这部分 X 的分布特征与氧具有非常相似的分布特征, 即均在氧化物颗粒处发生偏聚富集, 氧元素未在基体内出现明显的偏聚, 这与 XRD 物相的分析结果相一致。从图 4(a)可以看出, W-10X 合金存在均匀分布的 X 的贫瘠区域, 此区域与钨富集的区域相对应, 这是未发生固溶的钨基

体。W-10X 合金的氧富集区域与 W-30X 合金、W-50X 合金相比较小, 说明其氧化物较少。随着 X 含量的增加, 氧化物颗粒增多并发生团聚, 尤其是高 X 含量的 W-50X 合金, 出现了大块的氧富集区域。

为进一步分析 X 添加对于 W-X 合金晶格缺陷、变形机制等方面的影响, 对不同 X 含量 W-X 合金进行了 TEM 分析, 其结果如图 5 所示。图 5(a)所

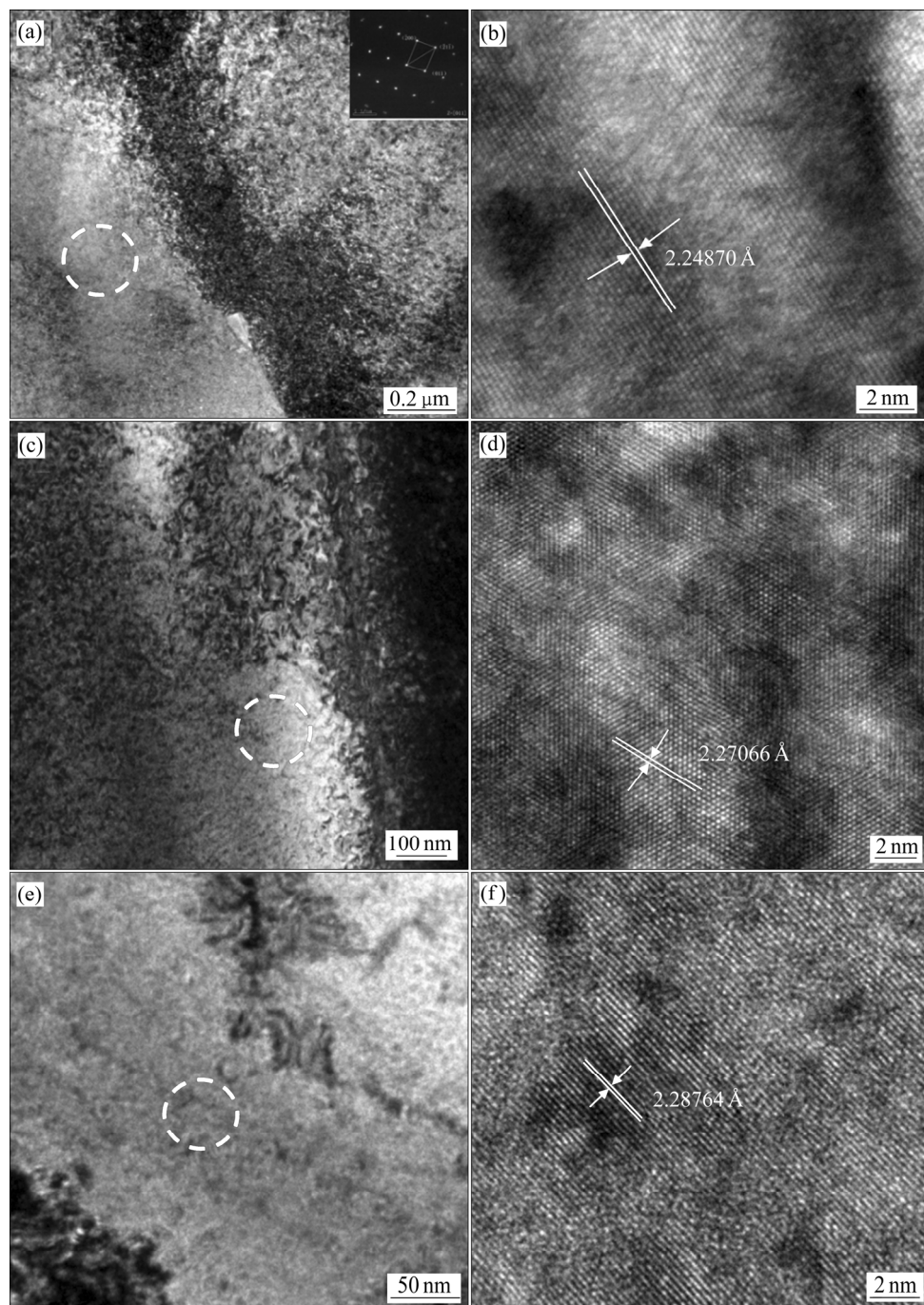


图 5 SPS 法制备的 W-X 合金的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of W-X alloy materials prepared by SPS: (a) W-10X bright-field images and corresponding selected-area electron diffraction patterns; (b) W-10X HRTEM images; (c) W-30X bright-field images; (d) W-30X HRTEM images; (e) W-50X bright-field images; (f) W-50X HRTEM images

示为 W-10X 合金明场像。由图 5(a)可见,晶粒之间结合良好,无明显的裂纹或间隙;右上角插图为相应区域选区电子衍图,通过衍射斑点确定所选区域为 W-X 合金基体。图 5(b)所示为相应区域的高分辨图片。由图 5(b)可见,基体保持较为完整的晶体结构,且其内部未发现明显的位错结构。经分析 W-10X 合金的衍射图和高分辨图的变化,并结合 W-10X 合金材料 XRD 检测结果,纯钨晶面指数(110)的晶面间距为 2.23802 Å, W-10X 合金晶面指数(110)的晶面间距为 2.24870 Å, X 的固溶使得晶面间距增大,晶格常数增大,这与 XRD 衍射峰向左偏移相一致,说明外加的 X 元素固溶到钨晶格中。钨与 X 的结构类型都是 BCC 结构, X 的固溶并没有改变钨的 BCC 结构,即 W-X 固溶体依然保持体心立方结构。图 5(c)所示为 W-30X 合金材料明场像,图 5(d)所示为相应区域的高分辨像。W-30X 合金的晶粒之间依然保持着较好的结合,无明显的裂纹或间隙,内部无明显的位错缺陷。W-30X 合金晶面指数(110)的晶面间距为 2.27066 Å,与 W-10 相比晶面间距增大,这与 W-30X 的 XRD 衍射峰进一步向低角度(向左)偏移相一致。图 5(e)所示为 W-50X 合金明场像,图 5(f)所示为相应区域的高分辨像。W-50X 合金晶粒内部无明显位错缺陷,保持着较为完整的晶体结构,与 W-10X 合金、W-30X 合金的结构相比较, W-50X 合金的晶面间距增大, W-50X 合金晶面指数在(011)的晶面间距为 2.28764 Å。

图 6 所示为室温准静态压缩变形后的 W-X 合金的 TEM 像。图 6(a)所示为压缩变形态 W-10X 合金明场像,变形后的 W-10X 合金晶粒内部出现大量的位错,通过选区电子衍射分析,未出现除基体外的第二套衍射斑点,其晶面间距比纯钨稍大,为 W-X 固溶体。图 6(b)所示为图 6(a)的区域在[111]带轴的成像条件下的高分辨像,可观察到 W-X 基体内部存在高密度的位错;与图 5(a)所示未变形的 W-10X 合金相比,随着压缩应变的加载,晶格中逐渐积累的剪切应变导致晶体结构内部的畸变严重,组织内部产生大量位错,并出现刃位错,如 D1 与 D2 区域为刃位错区域。图 6(c)所示为压缩变形态 W-30X 合金明场像,变形后的 W-30X 合金晶粒内部的位错急剧的增加;结合图 6(d)所示该区域在[110]带轴的成像条件下的高分辨像,进一步证实变

形后 W-30X 合金组织内部产生大量位错,也观察到了刃位错 D3。图 6(e)所示为压缩变形态 W-50X 合金明场像,变形后的 W-50X 合金内部存在高密度的位错。图 6(f)所示为图 6(e)的区域在[110]带轴的成像条件下高分辨像,可观察到 W-50X 合金晶粒内部存在较高密度的位错, D4 区域为刃位错区域。这与传统的纯钨变形形成鲜明的对比,在室温下,块体金属钨的塑性变形通常由螺位错控制,是以(001)面的 $\frac{1}{2}$ [111]螺位错的运动为主要变形机制;[111]螺位错的核心分散在 3 个不同的滑移面上,这使得螺旋位错很难在任何一个滑移面上滑移,这种变形机制的位错迁移率较低^[19-20]。X 的加入改变了钨的变形机制,形成刃位错的运动机制,部分取代长而直的螺位错滑移,形成的刃位错比螺位错具有更高的位错迁移率,即提高了位错的可动性。形成刃位错代替螺位错的变形机制非常有利于提升钨的强韧性,在性能上表现为压缩强度高达 2044 MPa,压缩应变高达 24%。

2.2 不同 X 含量对 W-X 合金性能的影响

图 7 所示为放电等离子烧结技术制备的不同 X 含量下 W-X 合金的实际密度及相对密度变化图。由图 7 可知,随着 X 含量的增加, W-X 合金的实际密度呈现直线下降的趋势,这主要是 X 与钨相比密度较低;同时, X 含量的增加促进了 W-X 的致密化过程,当 X 的含量为 30%时,实际密度降低的趋势减小。随着 X 含量的增加, W-X 合金的相对密度逐渐升高后趋于不变,相对密度最高可达 98%,相对密度的提升主要与材料 X 的含量有关,如前所述, X 含量的增加大大促进了 W-X 合金的致密化。

图 8 所示为放电等离子烧结技术制备的不同 X 含量下 W-X 合金的压缩强度及压缩应变变化图。由图 8 可知,随着 X 含量的增加,钨基固溶体合金的压缩强度先增大后减小;当 X 的含量为 30%(质量分数)时,压缩强度达到最大值 2044 MPa。随着 X 含量的增加, X 在 W-X 合金中的固溶量增加,形成高 X 含量的钨基固溶体,在压缩变形过程中形成高可动性的刃性位错,有助于提升材料的抗裂纹扩展的能力,在宏观上表现为材料的力学性能提升。然而,随着固溶的 X 含量增多, X 也将承受更多应

力; 由于 X 相对钨是一种软质材料, 其强度远低于钨, 因此, 过高含量的 X 元素也会导致 W-X 合金材料的力学性能下降。这与文献[21-22] 的模拟结果具有相似的规律。在本材料中, 存在不可忽视的

氧化问题, X 形成的氧化物颗粒与基体的界面是影响材料性能的重要因素; 界面处的缺点多, 畸变能较高, 极容易成为裂纹源, 严重降低钨基固溶体材料的性能。当 X 含量低于 30%(质量分数)时, 氧化

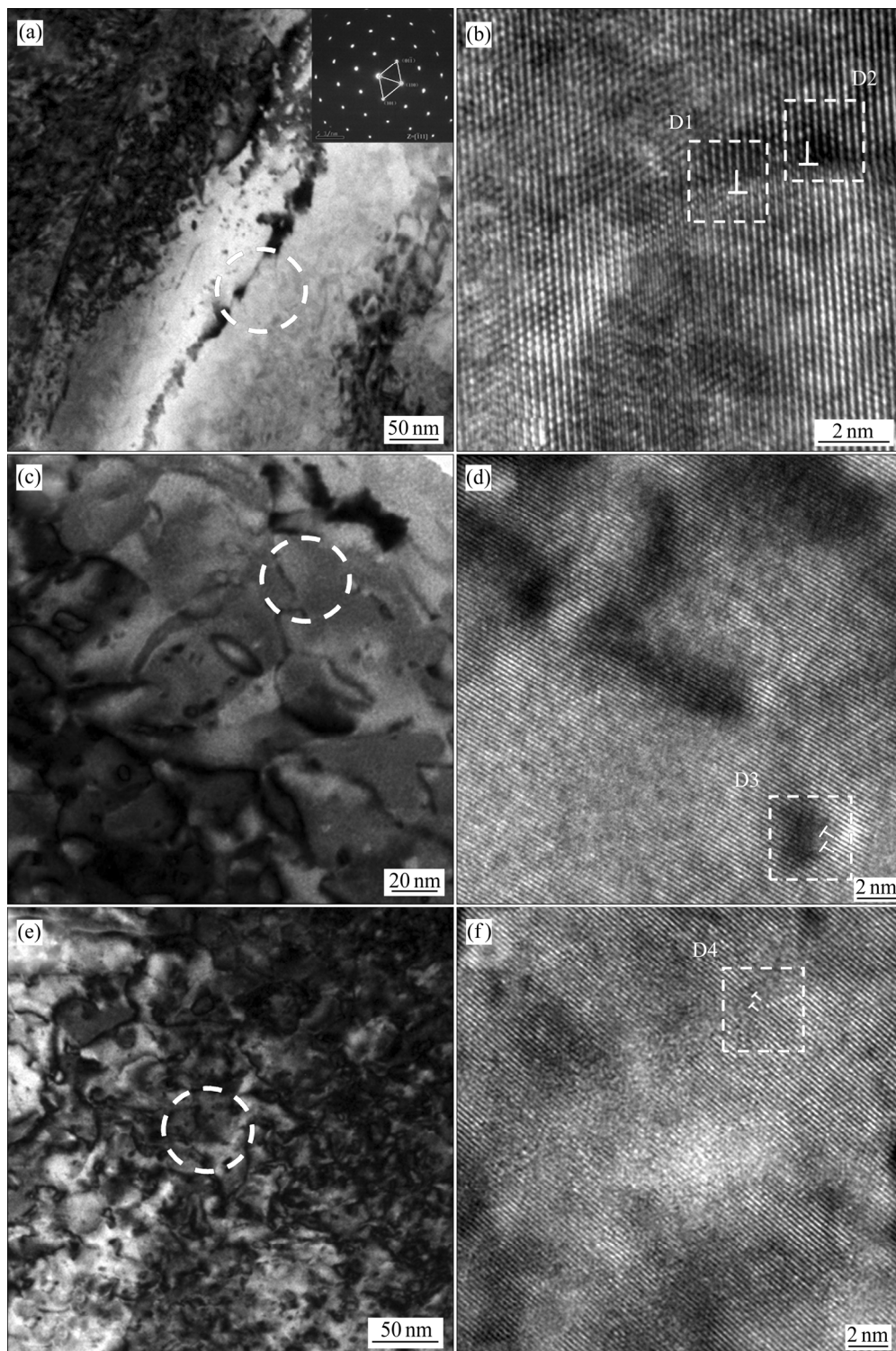


图 6 准静态压缩变形后的 W-X 合金的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of W-X alloy materials after quasi-static compression deformation: (a)W-10X bright-field images and corresponding selected-area electron diffraction patterns; (b)W-10X HRTEM images; (c) W-30X bright-field images; (d) W-30X HRTEM images; (e) W-50X bright-field images; (f) W-50X HRTEM images

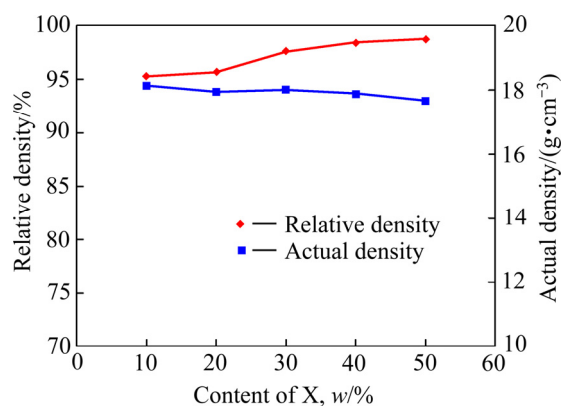


图7 SPS法制备的不同X含量下W-X合金的实际密度及相对密度的变化

Fig. 7 Change of density and relative density of W-X alloy with different X content prepared by SPS

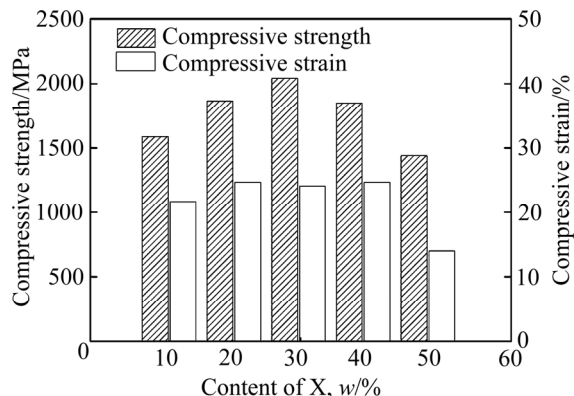


图8 SPS法制备的不同X含量下W-X合金的压缩强度与压缩应变的变化

Fig. 8 Variation of compressive strength and compressive strain of W-X alloy with different X content prepared by SPS

形成的氧化颗粒细小呈弥散分布。文献[23]报道的纳米颗粒一般与基体能保持较好的界面关系。XIE等^[24]发现细化氧化颗粒可以起到更好的增强增韧的作用。当X含量高于30%(质量分数)时,大量的氧化颗粒形成团聚以及部分钨基固溶体晶粒的长大,加剧了内部组织的不均匀性。研究表明,当氧化物颗粒(如 Y_2O_3)为微米级尺寸(1~10 μm)时,失去应有的强化作用^[25-27]。随着氧化物颗粒的长大,颗粒与基体的共格性降低,导致颗粒与基体的界面结合力逐渐地降低,使得材料内部裂纹萌生和扩展更加容易发生;粗大的氧化物颗粒强化效果不佳,使得W-X合金材料的压缩强度降低。

3 结论

1) 通过放电等离子烧结技术制备了不同X含量的W-X合金,W-X合金的主要物相是W-X固溶体和氧化物 X_2O_5 ;随着X含量的增加,W-X合金材料的相对密度增加,晶粒尺寸增大,X的加入促进了钨基固溶体晶粒的长大。

2) X元素的加入对W基体的结构影响显著,X的固溶引起晶格的畸变,晶格常数增大,晶面间距增大;变形后W-X合金组织内部产生大量位错,X的加入改变了纯钨的变形机制,形成刃位错与螺位错混合的变形机制。

3) X元素的加入对W基体的性能影响显著,随着X含量的增加,W-X合金材料压缩强度先增大后减小;当X含量为30%(质量分数)时,W-X合金性能最佳,压缩强度达2044 MPa,压缩应变达24%。

REFERENCES

- [1] CHUVILDEEV N, NOKHRIN A V, BOLDIN M S, et al. Impact of mechanical activation on sintering kinetics and mechanical properties of ultrafine-grained 95W-Ni-Fe tungsten heavy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 773: 666-688.
- [2] LI Yuan-yuan, HU Ke, LI Xiao-qiang, et al. Fine-grained 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys with enhanced performance prepared by spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 573: 245-252.
- [3] WANG Kai-fei, ZHANG Guo-hua. Synthesis of high-purity ultrafine tungsten and tungsten carbide powders[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6): 1697-1706.
- [4] NEMETH A, REISTER J, AMSTRONG DAVID E J, et al. The nature of the brittle-to-ductile transition of ultra fine grained tungsten (W) foil[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 50: 9-15.
- [5] PAN Zhi-liang, KECSKES L J, WEI Qiu-ming. The nature behind the preferentially embrittling effect of impurities on the ductility of tungsten[J]. Computational Materials Science, 2014, 93: 104-111.
- [6] OODE VRIELINK M A, VAN DOMMELEN J A W,

- GEERSM G D. Numerical investigation of the brittle-to-ductile transition temperature of rolled high-purity tungsten[J]. *Mechanics of Materials*, 2020, 145: 103394.
- [7] REN C, FANG Z Z, MARK K, et al. Methods for improving ductility of tungsten—A review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 75: 170–183.
- [8] BUTLERB G, PARAMOREJ D, LIGDA J P, et al. Mechanisms of deformation and ductility in tungsten—A review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 75: 248–261.
- [9] FINK P J, JOSSHUA L M, DOUGLAS G K. Rhenium reduction—Alloy design using an economically strategic element[J]. *JOM*, 2010, 62(1): 55–57.
- [10] NOGAMI S, HASEGAWA A, FUKUDA M, et al. Tungsten modified by potassium doping and rhenium addition for fusion reactor applications[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2020, 152: 111445.
- [11] LI Yu-hao, ZHOU Hong-bo, LIANG Lin-yun, et al. Transition from ductilizing to hardening in tungsten: The dependence on rhenium distribution[J]. *Acta Materialia*, 2019, 181: 110–123.
- [12] TANURE L, TEREITYEV D, NIKOLIC V, et al. EBSD characterization of pure and K-doped tungsten fibers annealed at different temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 537: 152201.
- [13] HUANG Bo, HE Bo, XIAO Ye, et al. Microstructure and bubble formation of Al-K-Si doped tungsten prepared by spark plasma sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 54: 335–341.
- [14] PHILIPP L, CARSTEN B, WOLFGANG P, et al. Comparison of K-doped and pure cold-rolled tungsten sheets: As-rolled condition and recrystallization behaviour after isochronal annealing at different temperatures[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 85: 105047.
- [15] 祝佳林, 毛宇成, 刘施峰, 等. 高纯钽退火过程中储存能演变及其对再结晶行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 54–65.
- ZHU Jia-lin, MAO Yu-cheng, LIU Shi-feng, et al. Stored energy evolution of high-purity tantalum during annealing and its effect on recrystallization behavior[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 54–65.
- [16] LI Hong, STEFAN W, CHRISTIAN M, et al. Dislocation-core symmetry and slip planes in tungsten alloys: Ab initio calculations and microcantilever bending experiments[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 748–758.
- [17] JIANG Di-you, WANG Qing-ling, HU Wei, et al. The effect of tantalum (Ta) doping on mechanical properties of tungsten (W): A first-principles study[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(21): 3401–3408.
- [18] 舒德龙, 田素贵, 吴静, 等. 热处理对4.5%Re单晶镍基合金高温蠕变行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1480–1489.
- SHU De-long, TIAN Su-gui, WU Jing, et al. Effects of heat treatment on creep behaviors of 4.5%Re nickel-based single crystal superalloy at high temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1480–1489.
- [19] CHENG G M, JIAN W W, XU W Z, et al. Grain size effect on deformation mechanisms of nanocrystalline BCC metals[J]. *Materials Research Letters*, 2012, 1(1): 26–31.
- [20] ROMANER L, AMBROSCH-DRAXL C, PIPPAN R. Effect of rhenium on the dislocation core structure in tungsten[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(19): 195503.
- [21] TURCHI P E A, GONIS A, DRCHAL V, et al. First-principles study of stability and local order in substitutional Ta-W alloys[J]. *Physical Review B*, 2001, 64(8): 085112.
- [22] MUZYK M, NGUYEN-MANH D, WRÓBEL J, et al. First-principles model for phase stability, radiation defects and elastic properties of W-Ta and W-V alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442(1/3): S680–S683.
- [23] LI Kai-lun, MA Guo-qiang, XING Lei-lei, et al. Crack suppression via in-situ oxidation in additively manufactured W-Ta alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 263: 127212.
- [24] XIE Z M, LIU R, ZHANG T, et al. Achieving high strength/ductility in bulk W-Zr-Y₂O₃ alloy plate with hybrid microstructure[J]. *Materials and Design*, 2016, 107: 144–152.
- [25] 张涛, 严玮, 谢卓明, 等. 碳化物/氧化物弥散强化钨基材料研究进展[J]. *金属学报*, 2018, 54(6): 831–843.
- ZHANG Tao, YAN Wei, XIE Zhuo-ming, et al. Recent progress of oxide/carbide dispersion strengthened W-based materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(6): 831–843.
- [26] DONG Zhi, LIU Nan, MA Zong-qing, et al. Synthesis of nanosized composite powders via a wet chemical process for

- sintering high performance W-Y₂O₃ alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 69: 266–272.
- [27] HU Wei-qiang, DONG Zhi, WANG Hui, et al. Microstructure refinement and mechanical properties improvement in the W-Y₂O₃ alloys via optimized freeze-drying[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 95: 105453.

Effect of X content on microstructure and properties of W-X alloy

LIU Wen-yang, HUANG Yu-feng, CAI Qing-shan, DUAN Xin-yun, ZHANG Yong, LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu
(National Key Laboratory of Science and Technology for National Defence on High-strength Structural Materials,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: W-X alloy was prepared by spark plasma sintering (SPS) with high purity tungsten powder and X powder. The effect of X content on the solid solution characteristics and strength and toughness of W-X alloy was studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that the main phases of the W-X alloy are W-X solid solution and X₂O₅. The addition of X changes the deformation mechanism of pure tungsten. On the basis of screw dislocation, the edge dislocations appear. The amount of X solid solution into tungsten grain increases gradually with the increase of X content. The grain size grows up with the increase of X content, which seriously reduces the mechanical properties of the W-X alloy. The relative density of the W-X alloy gradually increases with the increase of X content. The compressive strength of W-X alloy first increases and then decreases with the increase of X content. When the X content is 30% (mass fraction), the performance of W-X is the best, the compressive strength is 2044 MPa and the fracture strain is 24%.

Key words: high strength; high toughness; tungsten; solid solution; spark plasma sintering

Foundation item: Project(51931012) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-05-10

Corresponding authors: LIU Wen-sheng; Tel: +86-731-88877998; E-mail: liuwensheng@csu.edu.cn

MA Yun-zhu; Tel: +86-731-88877825; E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)