



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: W 具有高熔点、高密度、高强度、低的热膨胀系数等优异特性而应用于军工、先进制造等领域, 但其本征脆性严重限制了钨材料的应用。本文以高纯 W 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, 研究了 X 含量对 W-X 合金材料微观组织及强韧性的影响。研究表明: 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 固溶到钨的量逐渐增大, 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; W-X 合金材料压缩强度随着 X 含量的增加呈现先增大后减小的规律, 当 X 的含量为 30% 时, W-X 合金的呈现最佳性能, 压缩强度达 2044 MPa, 断裂应变达 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- -

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): xxxx-xxxx. 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): xxxx-xxxx. 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, 广泛的应用于航空航天、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, 因此钨呈现出本征脆性; 同时, 钨的韧脆转变温度较高, 因此钨具有低温脆性; 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, 极大的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, 形成裂纹的萌生, 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, 说明钨很脆, 形成典型的脆性断裂。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。有学者通过添加铼到纯钨中, 起到有效的强韧化作用, 在一些领域已经有所应用, 但是铼和钨容易产生金属间化合物, 且铼的价格比较昂贵, 极大的限制了钨铼合金的应用领域^[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, 但是制备得到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]。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(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

高密度难熔金属 X 具有较好的延展性, 储量丰富, 根据相图与计算模拟表明^[15-17], 通过添加 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、柯西压力与材料的韧性呈正相关关系, 相比于纯钨, X 元素的固溶使得这些值都增大。这也就意味着该元素的添加改性纯钨的脆性成为了一种可能。然而, 相关实验的研究鲜有报道。

本文聚焦于改善纯钨本征脆性问题, 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, 以期改善纯钨的韧性, 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%)是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。将设计的原料成分称好倒入混料罐中, 通入氩气保护气体, 安装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 的混料后的扫描组织如图 1 所示, W 与 X 的分布均匀。制备 W-X 预制块: 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。

密度测试根据阿基米德原理, 采用“排水法”测量(GB/T 1423—1996); 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; 试样在经过磨抛机上粗磨、精磨、抛光后的使用 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=3:1$ 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

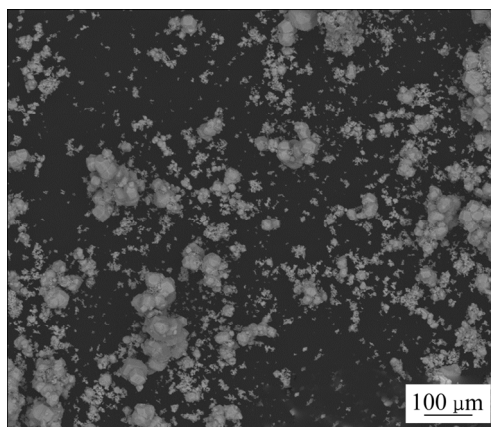


图 1 W-X 粉末经 3D 立式混料机混合后的扫描组织图
Fig. 1 Morphology of W-X powder after being mixed by a 3D vertical mixer

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)与德国布鲁克能谱仪(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、结构与组织进行分析。

2 实验结果与讨论

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 合金的 XRD 谱如图 2 所示。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 W 中形成 W-X 固溶体以及与 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, 衍射峰有一定的宽化。X 原子半

表 1 SPS 工艺参数

Table 1 SPS process parameters

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

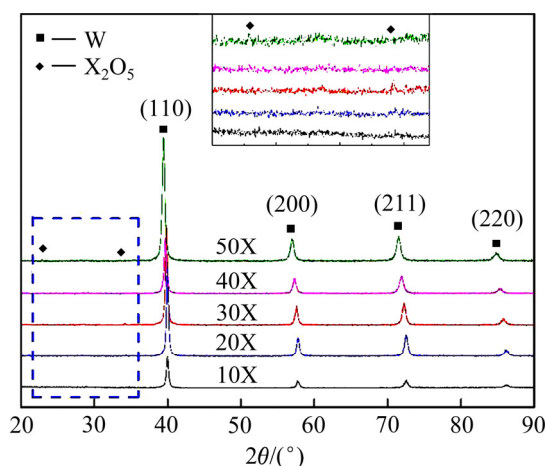


图 2 SPS 法制备的不同 X 含量下 W-X 合金的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of W-X alloys with different X content prepared by SPS

径大于 W 原子半径, 当 X 原子代替了 W 晶格中的 W, 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 合金扫描组织图。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 是远低于 W 熔

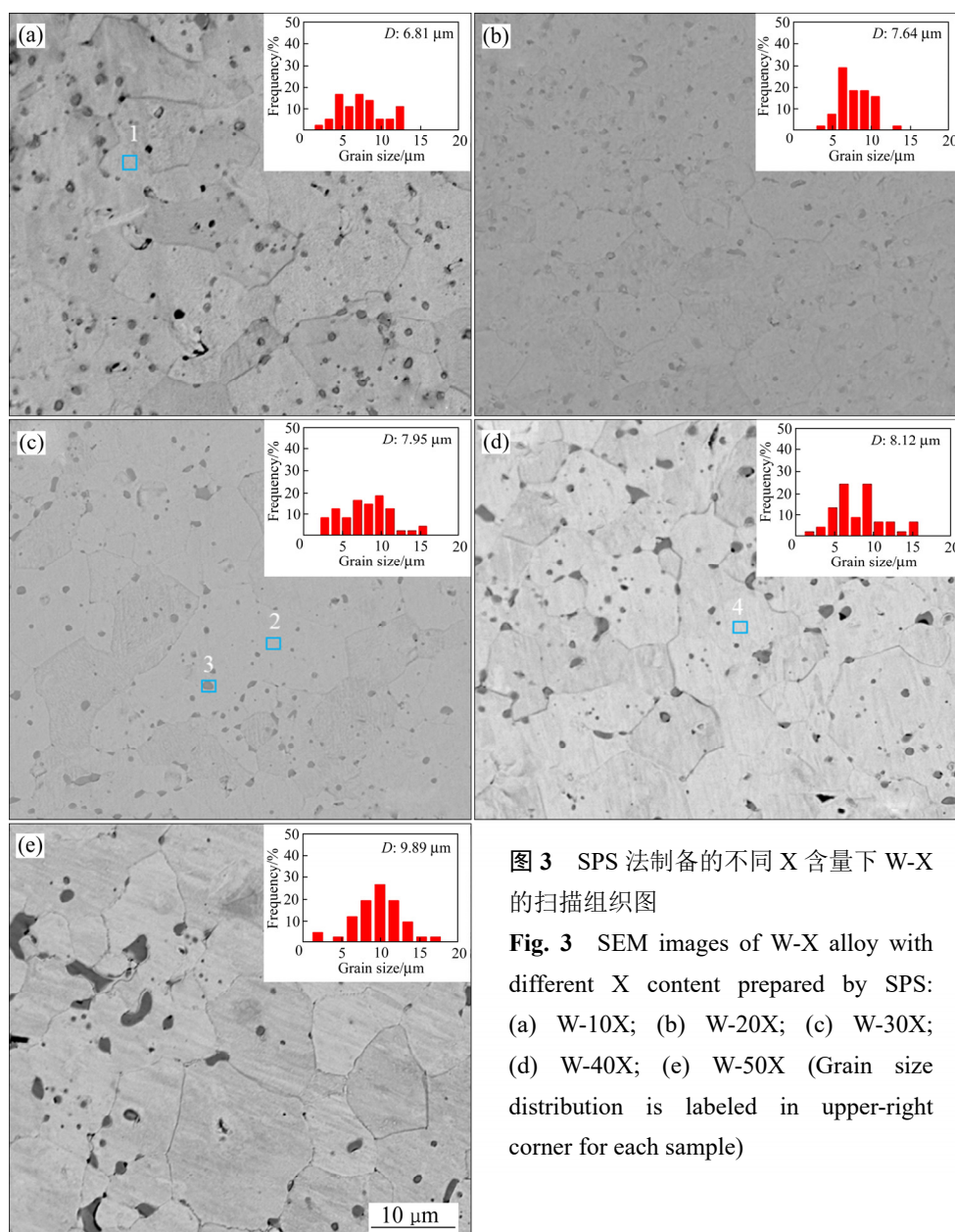


图 3 SPS 法制备的不同 X 含量下 W-X 的扫描组织图

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

点的典型难熔金属元素,在获得相同的激活能的下,即烧结温度相同,X原子更容易发生扩散和迁移,在固态合金化过程中原子之间的扩散增加,X的导电性与导热性均高于W,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,尺寸主要为1~7 μm 的颗粒,存在少量纳米级的颗粒,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,由大晶粒吞并小晶粒,颗粒被晶粒吞并的可能性小,少数的颗粒被吞并,分布在钨基固溶体晶粒内部,大部分的颗粒被逐步的排挤到晶界形成颗粒的富集,形成大的颗粒,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%,部分氧化颗粒已经形成微米级颗粒,颗粒的尺寸高达7 μm ,部分区域颗粒较多,附近的晶粒长大被抑制,导致材料内部组织不均匀。

从表2中能谱分析结果可以看出,基体是W-X合金,W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,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,其中的W原子与X原子的百分比分别为91.37:8.63、68.46:31.54、60.45:39.55,与设计的成分基本吻合。X主要是通过固溶的形式固溶到W基体形成W-X固溶体。基体周围的颗粒主要是X的氧化物,结合X与O的原子百分比为34.31:65.69,这与 X_2O_5 物相的原子比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)是W-10X合金的EPMA图,图4(b)为W-30X合金的EPMA图,图4(c)是W-50X合金的EPMA图,不同X含

表2 图1中各位置能谱分析结果

Table 2 EDS results of each position in Fig. 3 (molar fraction, %)

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

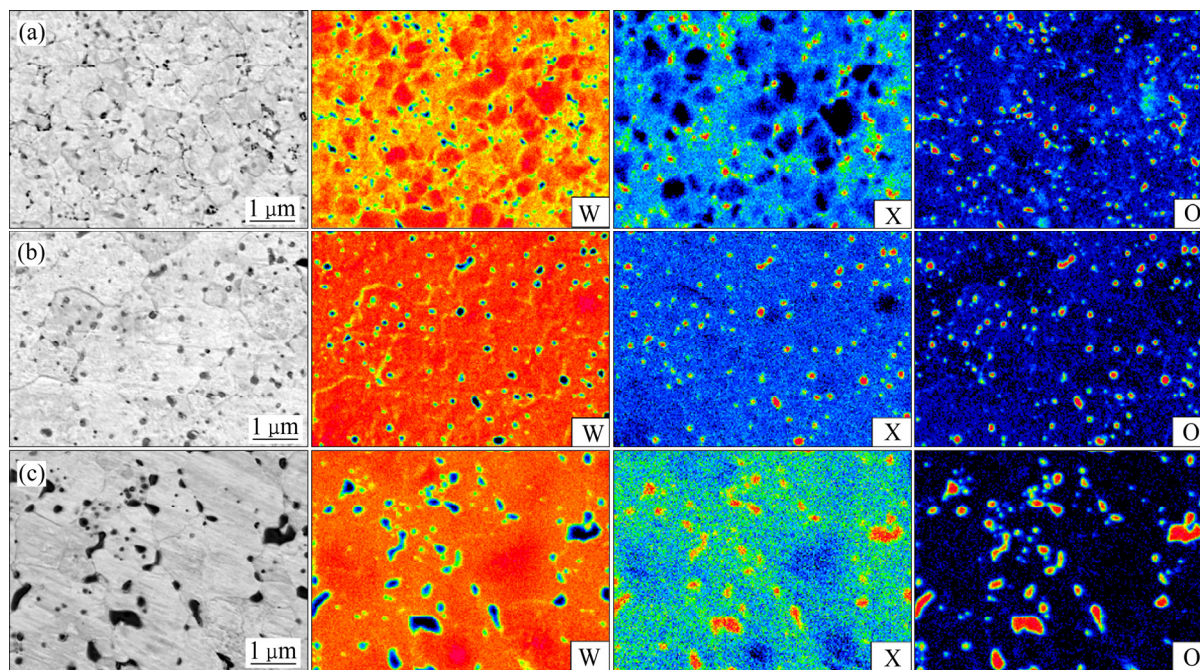


图4 SPS法制备的W-X合金的电子探针面扫描图

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

量的 W-X 合金材料的元素具有相似的分布特征, W 元素主要分布在基体, 部分 X 元素的分布特征与 W 元素的分布特征相一致, 在颗粒区域未发现 W 的富集。另外还存在部分 X 元素主要分布在颗粒区域, 这部分 X 的分布特征与 O 具有非常相似的分布特征, 即均在颗粒处发生偏聚富集, O 元素未在基体内出现明显的偏聚, 判断主要是 X 的氧化物颗粒, 这与 XRD 物相的分析结果存在 X_2O_5 物相相一致。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 W 富集的区域相对应, 这是未发生固溶的钨基体。W-10X 合金氧的富集区域与 W-30X、W-50X 相比, 富集区域较小, 说明其氧化物较少。随着 X 含量的增加, 氧化的颗粒增多并发生团聚, 尤其是高含量的 W-50X, 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)为

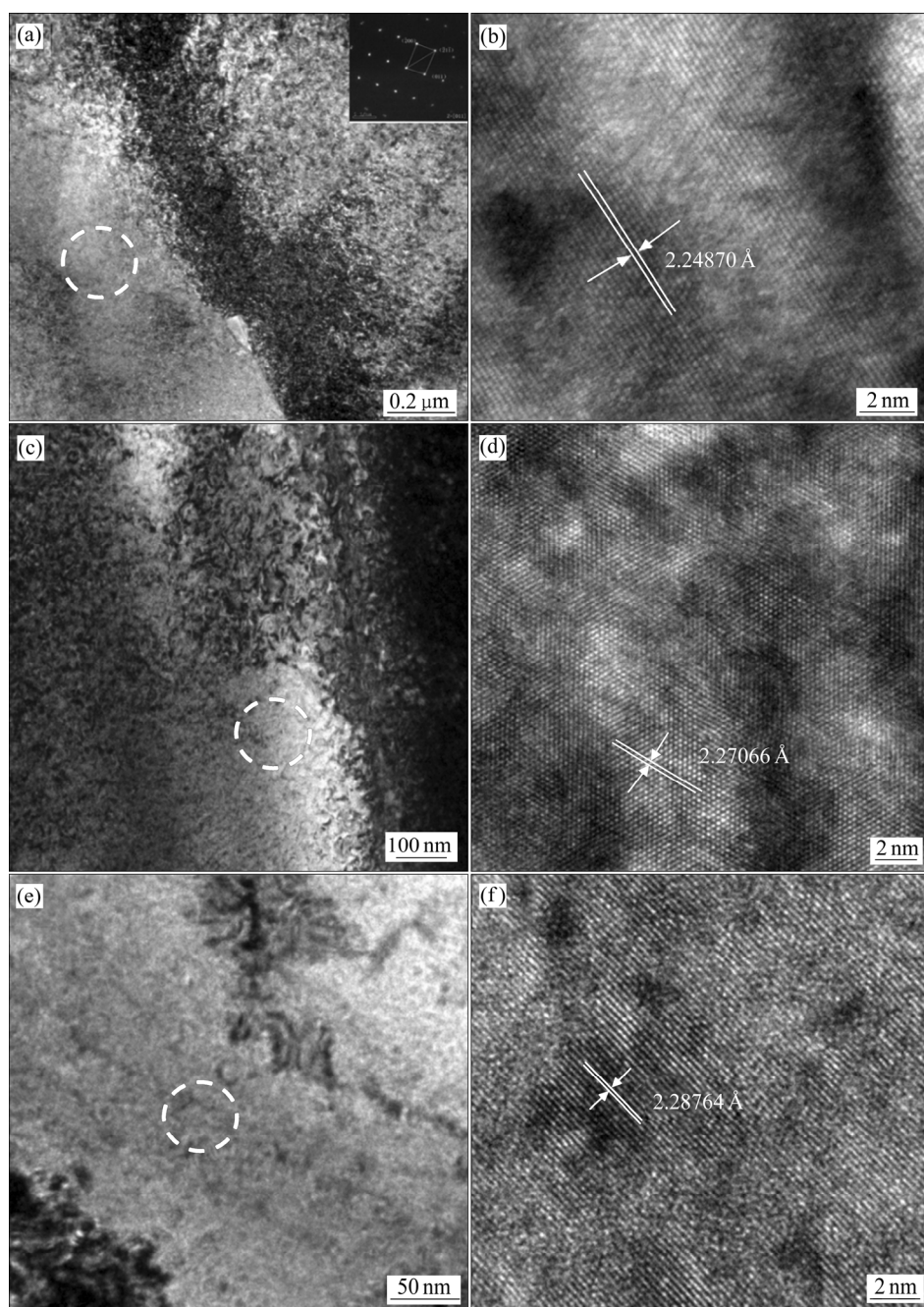


图 5 SPS 法制备的 W-X 合金的 TEM 微观组织图

Fig. 5 TEM microstructure 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

W-10X 合金明场像图片,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)为相应区域的高分辨图片,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 5(c)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 $2.23802\text{ \AA}$,W-10X 合金晶面指数(110)的晶面间距为 $2.24870\text{ \AA}$,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 W 晶格中。W 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。W 与 X 原子半径相差不大,X 原子半径略大于 W 原子半径,X 的固溶改变了钨的晶格常数,晶面间距增大。图 5(c)图为 W-30X 合金材料明场像图片,图 5(f)图为相应区域的高分辨图片,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 $2.27066\text{ \AA}$,与 W-10 相比晶面间距增大,X 的固溶使得晶面间距增大,晶格常数增大,这与 XRD 衍射峰 W-30X 进一步向低角度(向左)偏移相一致。图 5(e)为 W-50X 合金明场像图片,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 $2.28764\text{ \AA}$ 。

图 6 所示为室温准静态压缩变形后的 W-X 合金的 TEM 微观组织图。图 6(a)所示为压缩变形态 W-10X 合金明场像图片,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)是图(a)的区域在[111]带轴的成像条件下的高分辨图片,较为明显的观察到 W-X 基体内部存在高密度的位错,与图 5(a)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,如图 6(b)D1 与 D2 区域为刃位错区域。图(c)为压缩变形态 W-30X 合金明场像图片,变形后的 W-30X 合金晶粒内部的位错急剧的增加,结合图(d)

该区域在[110]带轴的成像条件下的高分辨图片,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)为压缩变形态 W-50X 合金明场像图片,变形后的 W-50X 合金内部存在高密度的位错。图 6(f)是图 6(e)的区域在[110]带轴的成像条件下高分辨图片,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 [111]螺位错的运动为主要变形机制,[111]螺旋位错的核心分散在三个不同的滑移面上,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 的密度比 W 的密度相比较低,同时,X 含量的增加,又促进了 W-X 的致密化过程,当 X 的含量为 30% 时,密度降低的趋势降低。随着 X 含量的增加,W-X 合金的相对密度逐渐的增大后趋于不变,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,X 的熔点远低于 W 的熔点,在获得相同的激活能的下,即烧结温度相同,X 原子更容易发生扩散和迁移,在固态合金化过程中原子之间的扩散增加,X 的导电性与导热性均高于 W,导致 X 含量的增加大大促进 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 合金的压缩强度与压缩应变变化图。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% 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, 添加更多 X 元素, 意味着固溶的 X 含量增多, 同时 X 占比对于 W 比例偏大, X 也将承受更多力, X 相对 W 是一

种软质材料, 强度远低于 W, 影响了材料的整体力学性能, 过高含量的 X 元素添加也会导致 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, 不可忽视的存在

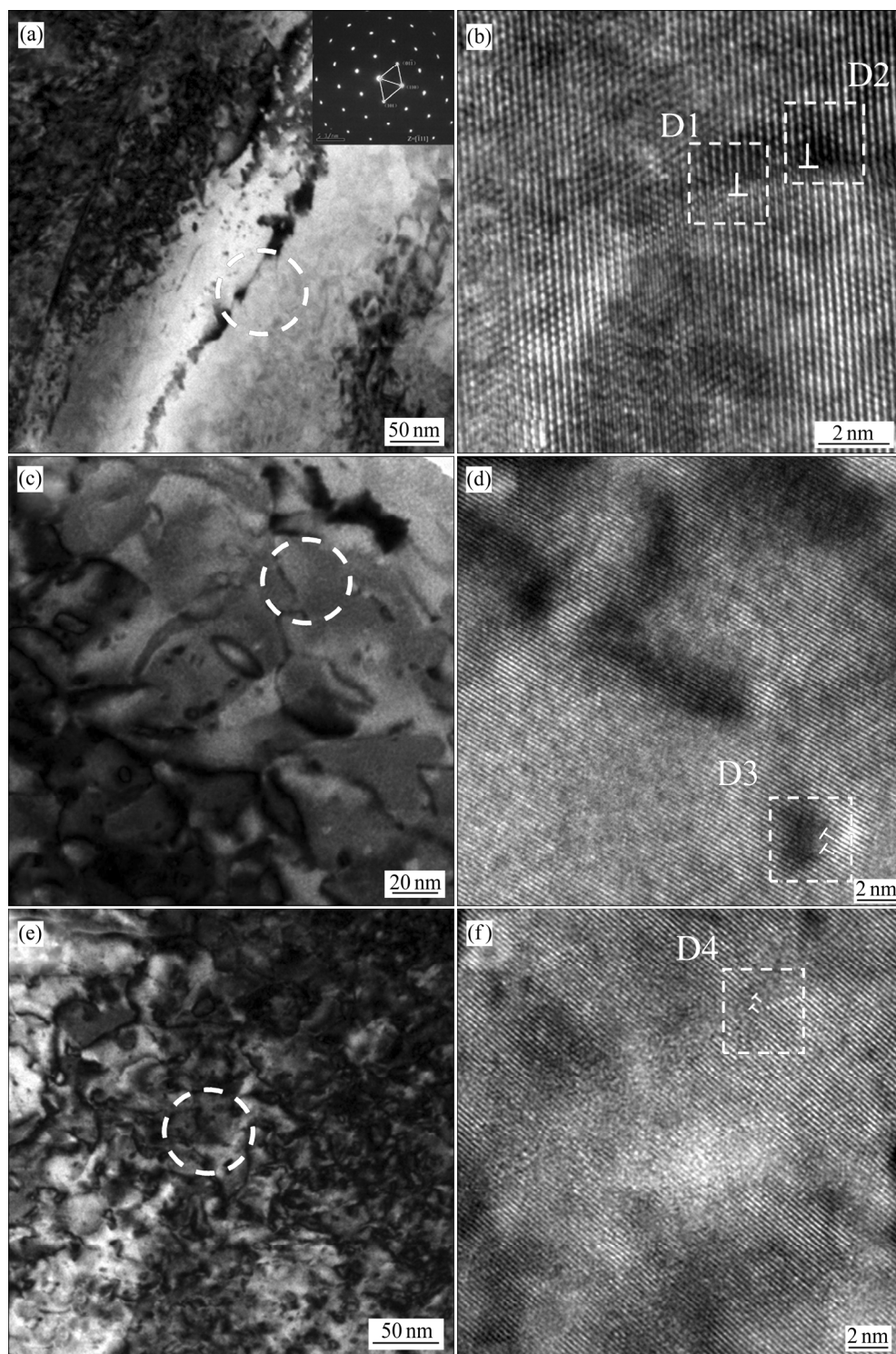


图 6 准静态压缩变形后的 W-X 合金的 TEM 微观组织图

Fig. 6 TEM microstructure 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

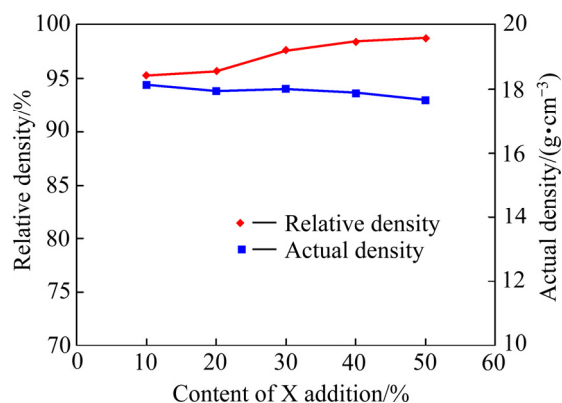


图7 SPS法制备的不同X含量下W-X合金的实际密度及相对密度变化图

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

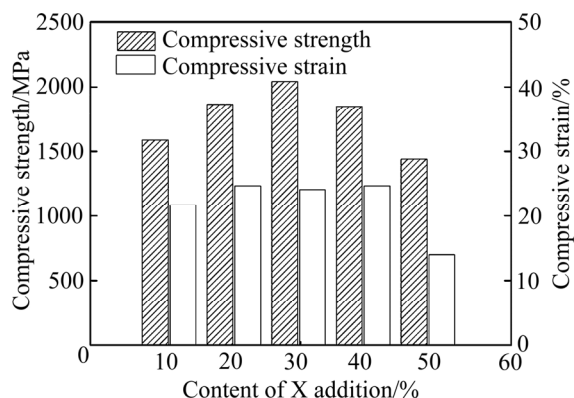


图8 SPS法制备的不同X含量下W-X合金的压缩强度与压缩应变变化图

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

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%时, 氧化形成的氧化颗粒细小呈弥散分布。文献[23]报道纳米的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。当含量高于30%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), 失去应有的强化作用^[25-27]。随着颗粒的长大, 颗粒与基体的共格性降低, 导致颗粒与基体

的界面结合力逐渐的降低, 导致材料内部裂纹萌生与扩展更加容易发生, 导致粗大的氧化物颗粒强化效果不佳, 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, 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降低, 当X的含量为30%时, W-X合金性能最佳, 压缩强度达2044 MPa, 压缩应变达24%。

3) 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。

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 VRIELINKM A, VAN DOMMELENJ 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 Chai, 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] FINKPaul J., JOSSHUA L.Miller, DOUGLAS G. Konitzer. Rhenium reduction—alloy design using an economically strategic element[J]. JOM, 2010, 62(1): 55–57.
- [10] NOGAMI Shuhei, HASEGAWA Akira, FUKUDA Makoto, 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] TANUREL, TERENTYEV D, NIKOLICV, 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] LiedPhilipp, Bonnekoh Carsten, Pantleon Wolfgang, 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. 高纯钨退火过程中储能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 Wurster, CHRISTIAN Motz, 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 has the advantages of high melting point, high density, high strength and low thermal expansion coefficient and it is suitable for military industry and advanced manufacturing, but its brittleness seriously affects the further application of tungsten. In this paper, 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 material are W-X solid solution and X₂O₅. The addition of X changes the deformation mechanism of pure tungsten. On the basis of screw dislocation, edge dislocations appear. The amount of X solid solution into tungsten 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 materials gradually increases with the increase of X content. The compressive strength of W-X alloy material increase and then decrease with the increase of X content. When the content of X is 30%, the performance of W-X is the best, the compressive strength is as high as 2044 MPa and the fracture strain is as high as 24%.

Key words: high strength and high toughness; tungsten; solid solution; SPS

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

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

Corresponding author: 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)