

W-5Re-xHfC 钨铼合金的微观组织与力学性能

邹艳明, 李志强

(青海高等职业技术学院机电工程系, 青海海东 810700)

摘要: 为了提高W-5Re合金的室温强塑性, 通过在W-5Re合金中添加HfC研制出高强塑性的W-5Re-xHfC钨铼合金。W-5Re-xHfC合金由W(Re)固溶体相和弥散分布的HfC相组成。当HfC添加量为2%时, 在细晶强化和弥散强化的共同作用下, W-5Re-2HfC合金的强塑性达到最佳, 其屈服强度为737 MPa、抗压强度为1 908 MPa、塑性断裂应变为31.9%。

关键词: 钨铼合金; HfC; 微观组织; 力学性能

钨合金具有较高的高温强度、较高的硬度等优点, 而受到国内外学者的重视^[1-4]。钨铼合金是一种高比重钨基合金, 具有钨合金和铼合金的一系列优良特性, 如高熔点、高强度、高硬度、高电阻率、高再结晶温度等, 广泛应用于航天航空、国防军工、仪器仪表等领域^[5]。通过在钨合金中添加铼元素能够有效提高合金的室温脆性和高温力学性能^[6]。常用的钨铼合金中, 铼含量为3%、5%、10%、25%和26%。其中, Re含量为5%的W-5Re合金被广泛用作热电偶的正极材料, 应用在航空测温和原子能反应堆中^[7]。然而, 由于韧性Re的添加量较少, W-5Re合金的力学性能特别是室温塑性不高, 合金室温可加工性较差, 难以满足航空测温等要求^[8]。

目前国内外研究人员通过在钨铼合金中添加固溶元素和第二相来提高钨铼合金的力学性能^[9-13]。例如, Xu等人在W-2Re合金中添加1% Ta, 通过固溶强化作用将W-2Re合金的硬度提高了1.08 GPa^[9]; Luo等人通过添加第二相1% ThO₂, 将钨铼合金在2 000 °C的极限抗拉强度提高了30 GPa^[11]。目前, 钨铼合金的研究重点集中在提高合金的强度和硬度, 对于合金的室温塑性这一重要性能指标少有报道。碳化钨(HfC)具有高熔点(3 890 °C)、良好的热稳定性、低蒸气压等优点, 常用作金属基复合材料的增强剂。研究发现, 在钨合金中添加HfC, 在不影响室温塑性的同时提高钨合金的高温强度^[14]。同时, 高硬度的HfC颗粒使钨合金中裂纹扩展路径偏转, 提高合金的断裂韧性^[15]。因此, 本文在W-5Re合金中添加HfC制备W-5Re-xHfC钨铼合金, 研究HfC添加量对W-5Re-xHfC钨铼合金的微观组织和室温力学性能的影响规律, 揭示合金的室温强塑化机制, 为高性能钨铼合金的设计制备提供理论基础。

1 试验材料与方法

采用W、Re和HfC高纯粉体(大于99.9%)为原料, 按照合金成分分配比(表1)称量并混合均匀。将混合粉体高压成形后采用电弧熔炼炉在高纯氩气保护下熔炼样品。熔炼过程中, 输出功率约为50%(对应温度约为4 000 °C)。为保证成分均匀性, 将熔炼样品正反面反复熔炼5-6次。熔炼完成后, 样品在水冷铜坩埚中快速冷却, 获得高致密度的W-5Re-xHfC钨铼合金锭。

为了保证测试结果的准确性, 采用线切割从样品中间横向取样进行组织和力学性能的测试。采用X射线衍射仪(XRD)测试物相结构, 激发射线波长为1.504 6 Å的

作者简介:

邹艳明(1985-), 男, 硕士, 研究方向为有色金属材料性能及成形工艺。E-mail: zouyanm@163.com

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)10-1267-05

收稿日期:

2022-08-31 收到初稿,
2022-10-19 收到修订稿。

表1 W-5Re-xHfC合金所用原材料成分表
Table 1 Chemical compositions of raw materials in the W-5Re-xHfC alloys

序号	合金	组成成分
1	W-5Re	W+5%Re
2	W-5Re-1HfC	W+5%Re+1%HfC
3	W-5Re-2HfC	W+5%Re+2%HfC
4	W-5Re-4HfC	W+5%Re+4%HfC
5	W-5Re-6HfC	W+5%Re+6%HfC

Cu靶K α 射线,扫描速度为1°/min,步长为0.02。使用HF、HNO₃和H₂O混合液(VHF:VHNO₃:VH₂O=1:1:2)腐蚀抛光后的样品表面,通过场发射扫描电镜(FE-SEM)观察合金的微观组织和断口形貌。采用Image-Pro Plus软件在SEM图中测量物相体积分数。采用电子探针显微分析仪(EPMA)中波谱仪对合金微区进行面

扫描以获取元素成分分布。采用Instron-5966万能试验机测试钨铼合金的室温压缩性能,试样尺寸为 $\Phi 2$ mm \times 4 mm圆柱试样,加载速率为0.5 mm/min。

2 试验结果及分析

2.1 微观组织

图1a为不同HfC添加量时W-5Re-xHfC钨铼合金的XRD图。合金中只观察到W的衍射峰。局部放大W在(110)晶面族的衍射峰(图1b),可以看出,随着HfC添加量的增加,(110)衍射峰向小角度偏移,表明W的晶面间距增大。经分析,高温下,HfC中的Hf原子向W中扩散固溶^[15],且Hf的原子半径(1.67 Å)比W的原子半径(1.41 Å)大^[16],导致W的衍射峰发生偏移,晶面间距增大。图2为W-5Re-xHfC钨铼合金的SEM微观组织图。未添加HfC时,W-5Re合金晶粒粗大,没有观察到析出相(图2a)。添加少量HfC($x=1$),

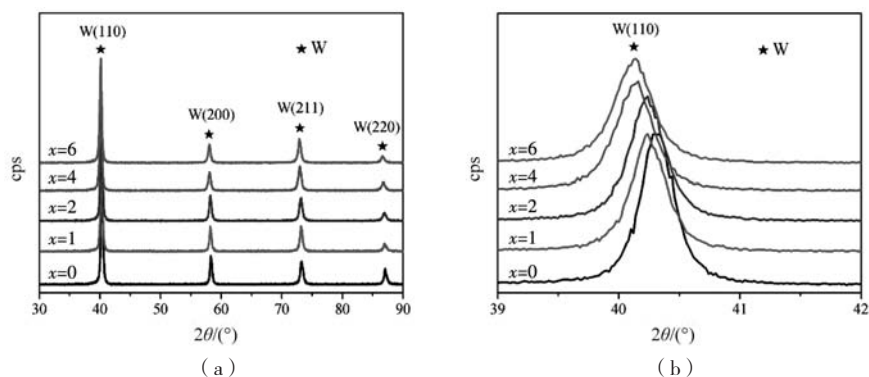


图1 W-5Re-xHfC钨铼合金的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of the W-5Re-xHfC tungsten-rhenium alloys

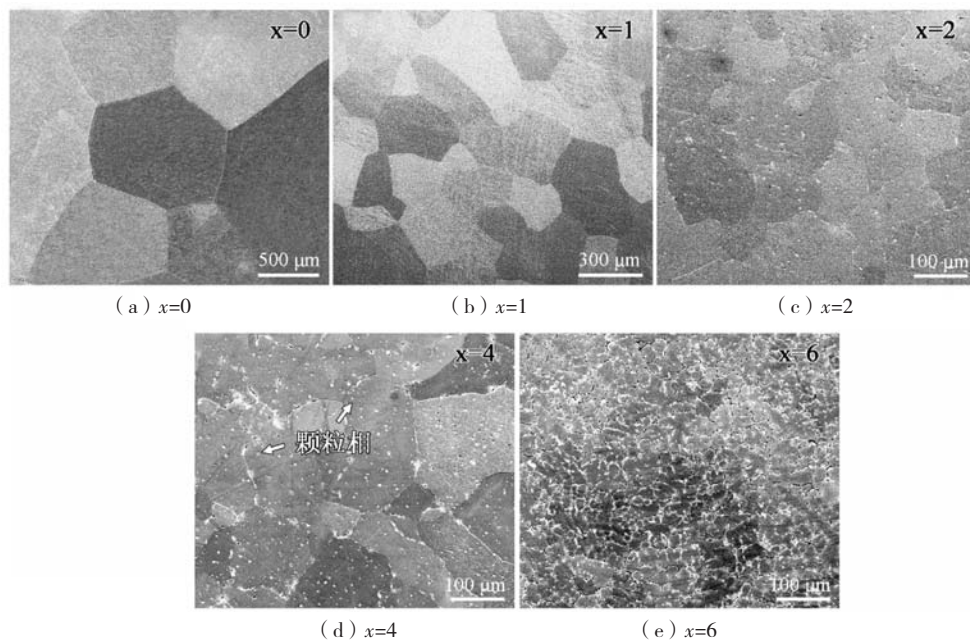


图2 W-5Re-xHfC钨铼合金的SEM图

Fig. 2 SEM images of the W-5Re-xHfC alloys

W-5Re-1HfC合金的晶粒尺寸明显减小(图2b)。增加HfC的添加量到 $x=2$ 时, W-5Re-2HfC合金的晶粒尺寸继续减小, 同时, 在晶界和晶粒内部观察到大量弥散分布的白色颗粒(图2c)。随着HfC添加量的进一步增加, 合金中白色弥散颗粒含量逐渐增加(图2d-e)。采用Image-Pro Plus软件测定颗粒相的体积分数并计算其质量分数, 颗粒相在合金中的质量分数分别为0.6% ($x=2$)、2.4% ($x=4$)和4.5% ($x=6$), 稍低于HfC的添加量, 进一步证明高温下Hf在W中的固溶。XRD中

未观察到白色颗粒相的衍射峰, 可能是由于白色颗粒相含量较低所致。

为弄清白色颗粒相的物相组成, 采用EPMA波谱仪对W-5Re-6HfC合金进行面扫描(图3)。通过面扫描结果可以看出, 基体相主要由W和Re元素组成, 弥散颗粒相富含Hf和C, 为HfC颗粒。图4中EPMA局部放大的线扫描图进一步证实了弥散颗粒相的元素分布。根据W-Re二元合金相图, Re在W中的固溶含量不超过26%, 因此W-5Re合金中Re可完全固溶在W合金中

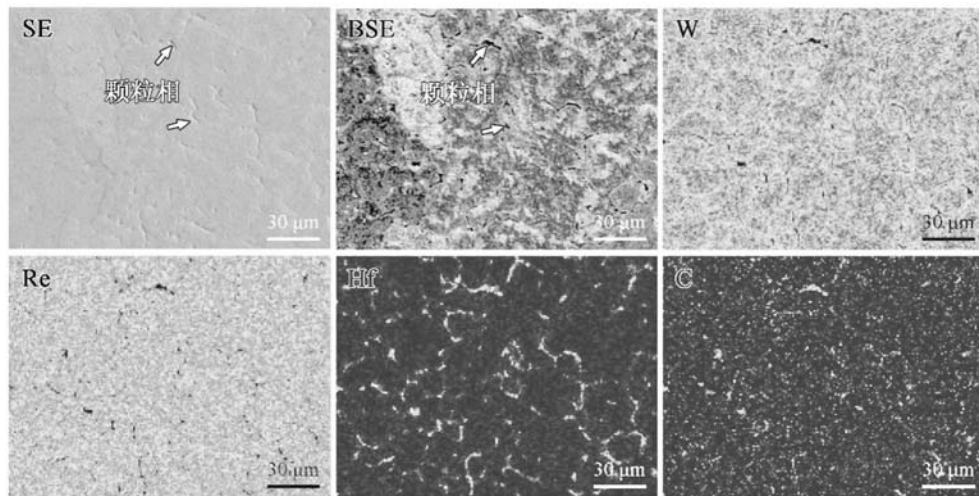


图3 W-5Re-6HfC钨铼合金中各元素的EPMA面扫描图

Fig. 3 EPMA surface scanning analysis of the elements in the W-5Re-6HfC alloy

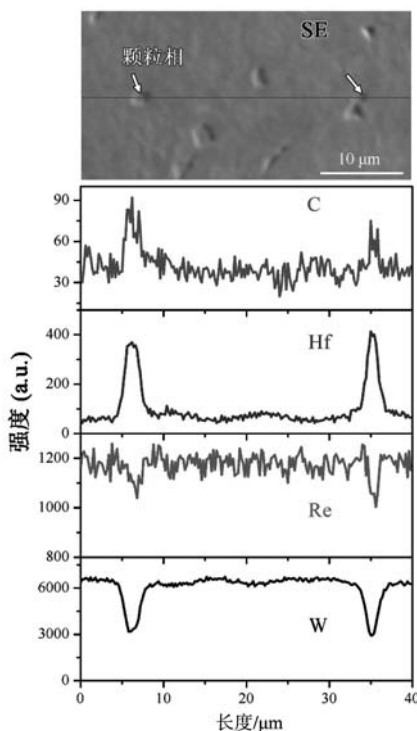


图4 W-5Re-6HfC钨铼合金中各元素的EPMA线扫描图

Fig. 4 EPMA element line scanning analysis in the W-5Re-6HfC alloy

形成钨基单相固溶体^[17]。同时, 根据二元合金热力学模型——Miedema模型^[18], W和Hf与C的混合焓分别为-60 kJ/mol和-123 kJ/mol, 表明W-5Re- x HfC合金中Hf与C更容易形成HfC, 合金中HfC在高温下保持稳定。

2.2 力学性能

图5为不同HfC添加量时W-5Re- x HfC钨铼合金的工程应力应变曲线。未添加HfC时, W-5Re合金($x=0$)的强塑性较低, 屈服强度、抗压强度和塑性断裂应变分别为480 MPa、1078 MPa和21.8%。添加HfC后, W-5Re- x HfC合金的强塑性明显提高; 随着HfC添加量的增加, 合金的强塑性先增大后减小。当HfC添加量为 $x=2$ 时, W-5Re-2HfC合金的抗压强度和塑性断裂应变达到极值, 分别为1 908 MPa和31.9%, 其屈服强度为737 MPa。因此, 添加HfC可以有效改善W-5Re钨铼合金的室温力学性能, 适量HfC同时提高合金的室温强塑性。

分析认为, 凝固过程中, 具有高熔点的HfC优先形核析出。随着凝固温度的降低, W基固溶体相从液相中形核长大, 受到硬质HfC的阻碍作用, W基固溶体的晶粒长大受阻, 导致晶粒细化。细晶粒合金比粗晶粒

合金具有更多的晶界。在受到外力作用发生塑性变形时，晶界可以阻碍位错滑移，提高合金的室温强度。晶粒越细，强化作用越明显，合金的屈服强度越高。同时，合金中晶粒越细，外力可以分散在更多的晶粒内进行，有利于缓解应力集中，提高合金的室温塑性。另外，高硬度HfC颗粒在合金中成弥散粒状分布，在塑性变形时阻碍位错的运动，在显著提高合金强度的同时保持合金的室温塑性^[15]。因此，在细晶强化和弥散强化的共同作用下，W-5Re-2HfC合金具有良好的室温强塑性。

2.3 断口形貌

图6为不同HfC添加量时W-5Re- x HfC钨铼合金的断口形貌图。未添加HfC的W-5Re合金($x=0$)断口呈现结晶状，为典型的沿晶断裂。添加HfC后，W-5Re-1HfC合金的断口平整，可以看到明显的河流花样，呈

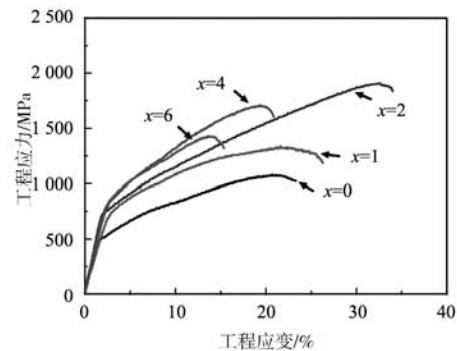


图5 W-5Re- x HfC钨铼合金的工程应力应变曲线

Fig. 5 Engineering stress-strain curves of the W-5Re- x HfC alloys

现穿晶断裂。当HfC添加量为 $x=2$ 时，W-5Re-2HfC合金中观察到撕裂棱，表明合金的塑性提高。然而，进一步增加HfC添加量后，合金塑性降低，断口由穿晶断裂向沿晶断裂转变($x=6$)。

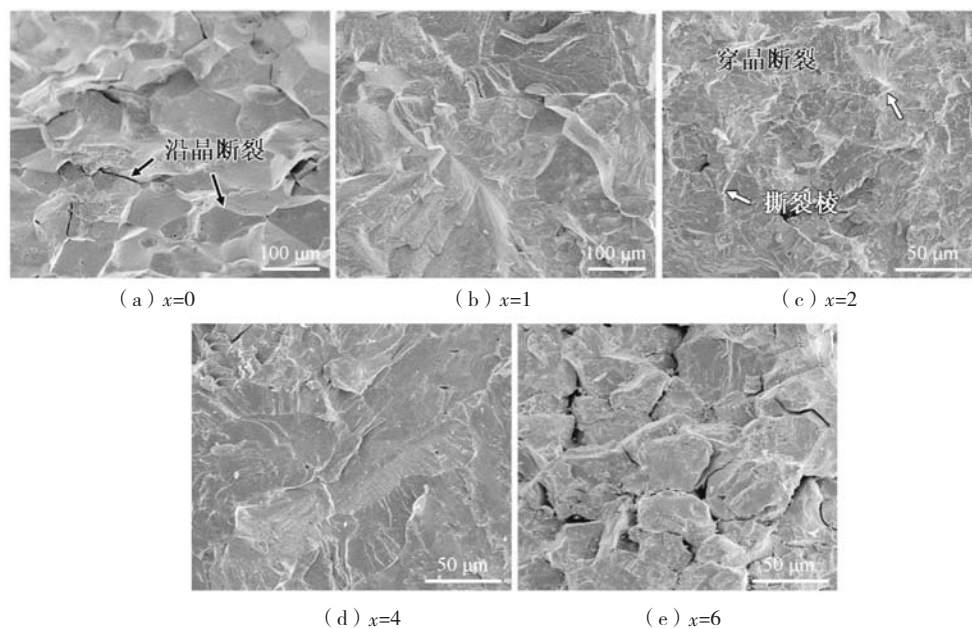


图6 W-5Re- x HfC钨铼合金的断口形貌图

Fig. 6 Fracture morphologies of the W-5Re- x HfC alloys

3 结论

(1) W-5Re- x HfC合金由W(Re)固溶体相和弥散分布的HfC相组成。随着HfC添加量增加，W(Re)基体相的晶粒尺寸减小，第二相HfC含量增加。

(2) W-5Re- x HfC合金的抗压强度和塑性断裂应变随着HfC添加量增加先提高后降低。当HfC添加量为

2%时，W-5Re-2HfC合金的强塑性达到极大值，其屈服强度为737 MPa，抗压强度为1 908 MPa，塑性断裂应变变为31.9%。W-5Re-2HfC合金断口为含明显撕裂棱的穿晶断裂。

(3) W-5Re- x HfC合金具有良好的室温强塑性，主要归因于细晶强化和弥散强化的共同作用。

参考文献:

- [1] 于波, 刘世昌, 邱克强, 等. 非难熔钨合金的微观组织及力学性能 [J]. 铸造, 2009, 58 (6): 539-542.
- [2] 马英, 叶安英, 程正明, 等. 钨基合金在轮毂低压铸造模具中的应用 [J]. 铸造, 2008, 57 (7): 728-730.
- [3] 廖畅, 李卫, 刘晋珩, 等. 钨对高锰钢显微组织和冲击韧性的影响 [J]. 铸造, 2011, 60 (4): 390-396.
- [4] NIU L, XU Y, PENG J, et al. Effects of heat treatment on mechanical properties and microstructure of tungsten fiber reinforced grey cast iron matrix composites [J]. China Foundry, 2009, 6 (4): 333-338.
- [5] 王峰, 郑欣, 李来平, 等. 钨铼合金制备方法和高温力学性能的研究进展 [J]. 中国钨业, 2014 (29): 37-40.
- [6] IVANOV E Y, SURYANARAYANA C, BRYSKIN B D. Synthesis of a nanocrystalline W-25wt. % Re alloy by alloying [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 251: 255-261.
- [7] 董存胜, 陆殿林, 王瑛. 用钨铼微热电偶测温技术研究固体推进剂的燃烧波结构 [J]. 火炸药, 1995 (2): 22-26.
- [8] 徐玄. 等离子喷涂成型W-Re合金 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [9] XU A, ARMSTRONG D E J, BECH C, et al. Roberts Ion-irradiation induced clustering in W-Re-Ta, W-Re and W-Ta alloys: An atom probe tomography and nanoindentation study [J]. Acta Materialia, 2017, 124: 71-78.
- [10] XU A, BECH C, ARMSTRONG D E J, et al. Ion-irradiation-induced clustering in W-Re and W-Re-Os alloys: A comparative study using atom probe tomography and nanoindentation measurements [J]. Acta Materialia, 2015, 87: 121-127.
- [11] LUO A, SHIN K, JACOBSON D. High temperature tensile properties of W-Re-ThO₂ alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 148: 219-229.
- [12] PARK J J. Creep strength of a tungsten-rhenium-hafnium carbide alloy from 2 200 to 2 400 K [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 265: 174-178.
- [13] IQBAL Z, SAHEB N, SHUAIB A R. W-25%Re-HfC composite materials for Pin tool material applications: Synthesis and consolidation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 189-199.
- [14] KLOPP W D, WITZKE W R. Mechanical properties of arc-melted tungsten-rhenium-hafnium-carbon alloys [R]. Cleveland: NASA Technical Note D-5348, Lewis Research Center, 1969.
- [15] LEE D, UMER M A, RYU H J, et al. The effect of HfC content on mechanical properties of HfC-W composites [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 44: 49-53.
- [16] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2011, 21: 433-446.
- [17] MASSALSKI T B, OKAMOTO H, SUBRAMANIAN P R, et al. Binary alloy phase diagrams, 2nd ed [M]. USA: ASM International, Materials Park, 1990.
- [18] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. Materials Transactions, 2005, 46: 2817-2829.

Microstructure and Mechanical Properties of W-5Re- x HfC Tungsten-Rhenium Alloys

ZOU Yan-ming, LI Zhi-qiang

(Department of Electrical and Mechanical Engineering, Qinghai Higher Vocational & Technology Institute, Haidong 810700, Qinghai, China)

Abstract:

In order to improve the room-temperature strength and plasticity of W-5Re alloy, W-5Re- x HfC alloys with high strength and plasticity were developed by introducing HfC into W-5Re alloys. The W-5Re- x HfC alloys were composed of W(Re)solid solution and dispersed HfC carbide. The W-5Re-2HfC alloy with the addition of 2 wt% HfC had the highest strength and plasticity, which was attributed to the combination of fine grain strengthening and dispersion strengthening. The engineering yield strength and compressive strength of the W-5Re-2HfC alloy were 737 MPa and 1908 MPa, and the plastic fracture strain was 31.9%.

Key words:

tungsten-rhenium alloys; HfC; microstructure; mechanical properties